

N° d'ordre : 5

50376
1985
81

50376
1985
81

THÈSE DE DOCTORAT

de

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

par

Francis DAVID

SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE CuS

Spectres d'excitation laser et spectres d'émission
en cathode creuse



Soutenue 22 mai 1985 devant la Commission d'Examen

M. R. BACIS
M. J. SCHAMPS
M. J. LEMAIRE
M. F. WALLART
M. Y. LEFEBVRE

Rapporteur, Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

*Les expériences et les calculs qui ont conduit à la
présentation de cette thèse (soutenue selon les dispositions
prévues par la Loi du 5 Juillet 1984) ont été réalisés au
Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de l'Université des
Sciences et Techniques de Lille (Unité Associée au CNRS n° 779),
59655 Villeneuve d'Ascq.*

Je remercie les membres du jury :

Monsieur Roger BACIS, Professeur à l'Université Claude Bernard de LYON, Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, pour avoir accepté la charge de rapporteur et la présidence de ce jury.

Monsieur Joël SCHAMPS, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, qui m'a accueilli au Laboratoire et a accepté d'être rapporteur de ce travail.

Monsieur Yannic LEFEBVRE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui a dirigé les expériences et l'analyse spectroscopique, et m'a conseillé lors de la rédaction de ce mémoire.

Monsieur Jean LEMAIRE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, pour sa participation.

Monsieur Francis WALLART, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, pour sa participation.

Je remercie également les membres du Laboratoire pour leur aide ou conseils divers, et plus particulièrement, J.M. DELAVAL, H. BOCQUET, M. DOUAY et C. DUFOUR.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

p. 1

I - ETATS ELECTRONIQUES ET TRANSITIONS

ETATS ELECTRONIQUES

p. 5

DEFINITIONS, NOTATIONS

*Moments angulaires et nombres quantiques
Hamiltonien*

DOUBLETES ELECTRONIQUES Π ET Σ

*Bases et opérateurs
Etat $^2\Sigma$ isolé
Etat $^2\Pi$ isolé
Interaction $^2\Sigma$ - $^2\Pi$
Influence de la distorsion centrifuge sur p , γ et A*

ETAT ELECTRONIQUE DU CAS (c) DE HUND

*Nombres quantiques du cas (c) de HUND
Convergence des cas (a) et (b) vers le cas (c) de HUND*

EVOLUTION VIBRATIONNELLE ET EVOLUTION ISOTOPIQUE DES PARAMETRES

*Paramètre rotationnel B
Paramètres vibrationnels
Paramètre d'interaction rotation-vibration D
Paramètres de dédoublement des états $^2\Pi$ et $^2\Sigma$*

TRANSITIONS ROVIBRONIQUES

p. 19

TRANSITION $^2\Pi$ - $^2\Pi$

*Niveaux
Branches, règles de sélection*

TRANSITION $^2\Sigma - ^2\Pi$

Niveaux

Règles de sélection, branches

Répartition et intensité des branches

TRANSITION ($\Omega = \frac{1}{2}$) - $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$

Branches

Intensités des branches

II - SPECTRE VISIBLE DE CUS

EMISSION EN CATHODE CREUSE

p. 33

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Lampe à cathode creuse à paroi composite

Spectrographe

Spectre de référence

CONDITIONS EXPERIMENTALES

CLASSEMENT DES BANDES PHOTOGRAPHIEES

Sélection des bandes

Transitions électroniques

Microdensitogrammes

EXCITATION LASER

p. 41

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Principe

Cellule source de CuS

Laser de puissance

Laser accordable

Contrôle de la fréquence du laser à colorant

Pilotage et enregistrements

Spectre de référence et précision des mesures

Monochromateur

SPECTRE D'EXCITATION DE CUS NATUREL

Spectre global

Spectre mono-isotopique de $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$

PROGRAMME REFERENCE

PROGRAMME POLYNOMIAL

PROGRAMME PARA

*Principe
Conception du programme
Subroutines de résolution*

III - TRANSITION $G^2_{\Pi_3} - X^2_{\Pi_3}$

BANDE 4000 Å

p. 61

NATURE DE LA TRANSITION

CLASSEMENTS ET NUMEROTAGES

*Attribution isotopique des têtes
Numérotage des branches*

CALCUL DES PARAMETRES

NIVEAUX VIBRATIONNELS



BANDE 4066 Å

p. 71

NATURE DE LA TRANSITION

CLASSEMENTS ET NUMEROTAGES

*Attribution isotopique des branches
Numérotage des branches*

CALCUL DES PARAMETRES

NIVEAUX VIBRATIONNELS

CONCLUSIONS

p. 79

IV - TRANSITION $E^2_{\Pi_3} - X^2_{\Pi_3}$

BANDE 4165 Å

p. 81

NATURE DE LA TRANSITION

Etats électroniques
Attribution isotopique des branches
Niveaux vibrationnels

NUMEROTAGE DES BRANCHES

CALCUL DES PARAMETRES

ETUDE VIBRATIONNELLE

BANDE 4240 Å

p. 89

NATURE DE LA TRANSITION

NUMEROTAGE DES BRANCHES

CALCUL DES PARAMETRES

CONSTANTE DE VIBRATION

V - TRANSITION $A^2_{\Sigma^-} - X^2_{\Pi_i}$

TYPE DE TRANSITION

p. 97

$A^2_{\Sigma^-} - X^2_{\Pi_{i\frac{3}{2}}}$ Bande (0-0)

p. 99

ASPECTS DU SPECTRE

ESTIMATIONS DE B' , γ , ET J_T

NUMEROTAGE DES BRANCHES

Branches $R_{Q_{21}}$, $S_{R_{21}}$, $Q_{P_{21}}$
Branches Q_{11} , P_{11} , R_{11}

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

CALCUL DES PARAMETRES

COMPARAISONS AVEC L'ETUDE DE M. BIRON

$A^2_{\Sigma^-} - X^2_{\Pi_{3/2}}$ Bande (0-1)

p. 113

SPECTRE, CLASSEMENT DES TÊTES

Aspects du spectre
Attribution isotopique des têtes
Calcul de J_T

NUMEROTAGE DES BRANCHES

Branches $S_{R_{21}}$ et $R_{Q_{21}}$
Autres branches de la molécule principale
Branches $S_{R_{21}^i}$ et $R_{Q_{21}^i}$
Autres branches de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$

CALCUL DES PARAMETRES

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE VIBRATIONNEL

$A^2_{\Sigma^-} - X^2_{\Pi_{1/2}}$ Bande (0-0)

p. 125

ASPECTS DU SPECTRE

Têtes
Branches

ESTIMATIONS DE B'' , P ET J_T

Paramètre rotationnel B''
Paramètre de dédoublement p
Calcul de J_T

NUMEROTAGE DES BRANCHES

Branches R_{22} , $^P Q_{12}$, P_{22}
Branches Q_{22} , $^Q R_{12}$, $^O P_{12}$

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

CALCUL DES PARAMETRES

COMPARAISON AVEC L'ANALYSE DE M. BIRON

$A^2_{\Sigma^-} - X^2_{\Pi_{1/2}}$ Bande (0-1)

p. 139

SPECTRE, CLASSEMENT DES TÊTES

*Aspects du spectre
Attribution des têtes
Calcul de J_T*

NUMEROTAGE DES BRANCHES

*Branches Q_{22} et $^P Q_{12}$
Branches Q_{22}^L et $^P Q_{12}^L$
Spectre synthétique et numérotage des autres branches*

CALCUL DES PARAMETRES

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DE VIBRATION

VI - TRANSITION $F(\Omega = \frac{1}{2}) - X^2_{\Pi_{1/2}}$

BANDE 4120 Å

p. 149

DESCRIPTION ET SCHEMA VIBRATIONNEL

*Description de la bande (0-0)
Niveaux de vibration
Etat fondamental*

ETAT ELECTRONIQUE SUPERIEUR F

*Estimation du paramètre rotationnel B'
Nature de l'état F
Estimation du paramètre de dédoublement p'*

NUMEROTAGE DES BRANCHES (MOLECULE $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$)

*Calcul de J_T
Branches R_{ee} et Q_{ef}
Spectre synthétique et numérotage des autres branches*

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

CALCUL DES PARAMETRES

CONCLUSIONS

VII - OPTIMISATION, CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES, DEDUCTIONS

OPTIMISATION

p. 159

CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES DES ETATS DE PLUS BASSE ENERGIE

p. 161

CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES

*Configurations atomiques de Cu^+ et S^-
Configurations moléculaires de CuS*

ETATS DE PLUS BASSE ENERGIE DE CuS

*Configuration σ^1
Configuration π^3*

DEDUCTIONS

p. 165

PARITE ELECTRONIQUE DE L'ETAT A^2_Σ



ESTIMATION DE PARAMETRES NON AJUSTES

*Paramètres de rotation $B_e(X^2\Pi)$ et α_e
Paramètres d'interaction spin-orbite A_V et A_J et
correction de B_e
Paramètre de distorsion $P_J(X)$*

TEMPERATURE "ROTATIONNELLE"

C O N C L U S I O N

p. 169

R E F E R E N C E S

p. 173

I N T R O D U C T I O N

Au cours de la dernière décennie, les études au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille ont porté, entre autres, sur l'analyse de composés diatomiques tels que des fluorures ou des oxydes de métaux de transition. Les molécules CuO , CuF , NiO et NiF , par exemple, ont fait l'objet de nombreuses recherches.

La molécule CuO , par le grand nombre de transitions qui caractérise son spectre, est celle qui fut la plus étudiée. V. LEFEBVRE, A. LAGERQVIST, et O. APPELBLAD ont été les principaux auteurs des publications relatives à cette molécule, dont il semble que toutes les transitions électroniques soient désormais analysées de façon exhaustive [1] ... [15] .

Par la similitude électronique qu'elle présente avec CuO , la molécule CuS a très naturellement été le sujet d'un nouveau projet d'études expérimentales. Obtenus au four de KING, des spectres à faible dispersion ont alors montré l'existence de bandes dues à cette molécule, dans les régions verte et indigo. Des résultats concernant l'analyse du système vert de CuS ont été publiés par M. BIRON, à la suite de travaux effectués à l'Université de Bordeaux [16] ... [19] . Cependant, des recherches bibliographiques n'ayant révélé aucune suite à l'étude du système vert de CuS , des chercheurs du Laboratoire ont projeté l'analyse des bandes bleues de cette molécule.

Nous avons débuté l'étude de CuS en photographiant son spectre d'émission en cathode creuse, du vert au violet, à l'aide d'un spectrographe très résolvant, et à grande dispersion. Trois nouvelles transitions dans le bleu furent alors mises en évidence, dont deux ont pu être analysées (transitions G-X et E-X), malgré le nombre réduit de leurs bandes. Pour chacune de ces transitions, les bandes (0-0) et (0-1) étudiées ont conduit à des résultats cohérents. Toutefois, les constantes rotationnelles établies pour le fondamental n'étaient pas en accord avec



Résultats de l'analyse du système vert de CuS par M. BIRON

Etat électronique	T_0	B_0	D_0	γ_0	P_0	$(P_J)_0$	a_0	r_0	ω_e	$\omega_e x_e$
$2\Sigma^+$	17924,27	0,18043	$1,57 \cdot 10^{-7}$	-0,0363				2,099	375,2	3,59
$X^2\Pi \quad \begin{matrix} 1 \\ i \quad 2 \end{matrix}$	432,53	0,18894	$1,60 \cdot 10^{-7}$		-0,0246	$2,15 \cdot 10^{-6}$		2,051	412,9	1,54
$X^2\Pi \quad \begin{matrix} 3 \\ i \quad 2 \end{matrix}$	0,00	0,18895	$1,55 \cdot 10^{-7}$				$-1,15 \cdot 10^{-6}$	2,051	414,0	1,61

L'indice 0 rappelle que ces constantes se rapportent aux niveaux vibrationnels caractérisés par $v = 0$.
Toutes les valeurs sont exprimées en cm^{-1} , sauf r_0 , qui est exprimé en Å.

Tableau 1

celles publiées par M. BIRON [19] à la suite de son analyse des bandes (0-0) des deux composantes du système vert de CuS : $^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$.

Il s'est avéré nécessaire de reprendre l'analyse de ce système, sur la base de spectres nouveaux, plus résolus. Un dispositif expérimental à laser continu à colorant a permis l'enregistrement des bandes principales de cette transition, ainsi qu'une sélection spectrale isotopique, le cuivre ayant deux isotopes. Nous avons étudié les bandes (0-0) et (0-1) relatives aux deux composantes du système et les résultats obtenus sont en accord avec l'analyse vibrationnelle de M. BIRON (tableau (1)). En revanche, notre étude rotationnelle apporte des modifications, conduisant alors à des constantes en accord avec celles obtenues par l'étude des transitions G-X et E-X. En outre, l'examen des configurations électroniques des états de plus basse énergie a permis de montrer que la parité électronique de l'état Σ est négative.

Avec la connaissance précise des constantes du fondamental, l'étude d'autres transitions rovibroniques plus complexes observées par émission en cathode creuse a pu être envisagée. Une autre bande (0-0), relative à une transition F-X a ainsi été analysée.

Puis, constatant la cohérence des valeurs, nous avons procédé à une détermination simultanée de tous les paramètres relatifs à ces quatre transitions ; un programme informatique a été élaboré à cet effet.

- I -

ETATS ELECTRONIQUES ET TRANSITIONS

—



ETATS ELECTRONIQUES

Ce paragraphe a pour but de poser les notations générales relatives aux molécules diatomiques, et de formuler les expressions théoriques, applicables aux états doublets électroniques, nécessaires à l'étude de la molécule CuS. Toutes les formules données étant classiques, leurs démonstrations ne figurent pas ici, mais les références permettant de les retrouver sont citées.

DEFINITIONS, NOTATIONS

Moments angulaires et nombres quantiques

Les moments angulaires et les nombres quantiques qui leur sont associés sont définis comme suit :

Moment angulaire	Opérateur	Nombres quantiques		
		Total	Projection sur un axe Galiléen	Projection sur l'axe internucléaire
Orbital électronique	\vec{L}	L	M_L	Λ
Spin électronique	\vec{S}	S	M_S	Σ
Rotation	\vec{R}	R	M_R	nulle
Total sans spin	$\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$	N	M_N	Λ
Total	$\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$	J	M_J ou M	$\Omega = \Lambda + \Sigma$



Hamiltonien

Le Hamiltonien d'une molécule diatomique, suivant l'approximation de BORN-OPPENHEIMER [20], s'écrit sous la forme générale :

$$H = H_{ev} + H_R + H_{SO} + H_{SR} + H_{SS} + H_D$$

• H_{ev} est le hamiltonien vibronique. Il regroupe les énergies électronique, électrostatique, et de vibration des noyaux.

• H_R est le hamiltonien de rotation des noyaux seuls (rotateur rigide).

$$H_R = \frac{1}{2 \mu r^2} |\vec{R}|^2$$

$$= B |\vec{R}|^2$$

où μ est la masse réduite des noyaux, et r la distance internucléaire.

La définition des opérateurs échelle [21]:

$$\left\{ \begin{array}{l} J^\pm = J_x \pm iJ_y \\ L^\pm = L_x \pm iL_y \\ S^\pm = S_x \pm iS_y \end{array} \right.$$

conduit à l'expression de H_R permettant le calcul de ses éléments matriciels :

$$H_R = B[(J^2 - J_z^2) + (L^2 - L_z^2) + (S^2 - S_z^2) + (L^+ S^- + L^- S^+) - (J^+ L^- + J^- L^+) - (J^+ S^- + J^- S^+)]$$

• Le hamiltonien d'interaction spin-orbite H_{SO} s'exprime par une somme de termes mono-électroniques

$$H_{SO} = \sum_i a_i (\vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i)$$

$$= \sum_i a_i \ell_{i_z} s_{i_z} + \frac{1}{2} \sum_i a_i (\ell_i^+ s_i^- + \ell_i^- s_i^+)$$

où ℓ_i^\pm et s_i^\pm sont les opérateurs échelle relatifs à l'électron i .

• Selon VAN VLECK [21], le hamiltonien H_{SR} d'interaction spin-rotation peut se mettre sous la forme :

$$H_{SR} = \gamma'_N [(J_z S_z - S^2) + \frac{1}{2} (J^+ S^- + J^- S^+)]$$

• Le hamiltonien d'interaction spin-spin H_{SS} (HEISENBERG et JORDAN [22]) n'intervient pas dans le cas des doublets électroniques (c'est le cas de CuS).

• Le hamiltonien de distorsion centrifuge H_D rend compte du fait que le rotateur ne peut être considéré comme rigide pour J élevé. On pose alors :

$$r = r_e + x$$

où r_e est la distance internucléaire du rotateur en absence de distorsion, et r la distance réelle. B est donc fonction de x :

$$B(x) = B_e [1 - 2 \left(\frac{x}{r_e}\right) + \left(\frac{x}{r_e}\right)^2 + \dots]$$

PAULING et WILSON [23] ont montré que le hamiltonien H_D peut en conséquence s'exprimer par :

$$- \frac{D}{\hbar^4} [(J_x - L_x - S_x)^2 + (J_y - L_y - S_y)^2]^2$$

D étant la constante de distorsion centrifuge. Une formule approchée relie D à B : (HERZBERG [24] p. 104)

$$D = \frac{4 B^3}{\omega_e^2}$$

DOUBLETS ELECTRONIQUES Π ET Σ

Bases et opérateurs

Dans le cas (a) de HUND [25], les vecteurs de base des états sont, en notation de DIRAC :

$$|\Lambda S \Sigma, \Omega J M, v \rangle$$

Il est intéressant de rechercher les éléments matriciels du hamiltonien sur une base constituée de combinaisons linéaires de ces vecteurs. Ces combinaisons sont les états symétrisés de KRONIG, définis de sorte qu'ils aient des parités positive ou négative par rapport à l'opérateur de symétrie totale, ou σ_v , selon le formalisme de KOPP et HOUGEN [26][27] .

$$\sigma_v | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle = (-1)^{\Lambda+S-\Sigma+J-\Omega} | -\Lambda, S, -\Sigma, -\Omega, J, M \rangle$$

Pour un doublet:

$$\begin{cases} |e\rangle = \sigma_v |e\rangle = (-1)^{J-\frac{1}{2}} |e\rangle \\ |f\rangle = -\sigma_v |f\rangle = -(-1)^{J-\frac{1}{2}} |f\rangle \end{cases}$$

$$\begin{cases} |e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle + | -\Lambda S -\Sigma, -\Omega J M \rangle] \\ |f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle - | -\Lambda S -\Sigma, -\Omega J M \rangle] \end{cases}$$

où $\frac{1}{\sqrt{2}}$ est un facteur de normalisation.

Les éléments matriciels des opérateurs échelle dans la base $|e\rangle$ ou $|f\rangle$ s'obtiennent, selon HOUGEN [27], à partir des relations :

$$L^{\pm} | L, \Lambda \rangle = \hbar \sqrt{(L \mp \Lambda)(L \pm \Lambda + 1)} | L, \Lambda \pm 1 \rangle$$

$$S^{\pm} | S, \Sigma \rangle = \hbar \sqrt{(S \mp \Sigma)(S \pm \Sigma + 1)} | S, \Sigma \pm 1 \rangle$$

$$J^{\mp} | J, \Omega \rangle = \hbar \sqrt{(J \mp \Omega)(J \pm \Omega + 1)} | J, \Omega \pm 1 \rangle$$

avec :

$$\vec{J}^2 | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle = \hbar^2 \cdot J(J+1) | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle$$

$$\vec{S}^2 | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle = \hbar^2 \cdot S(S+1) | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle$$

$$\vec{L}^2 | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle = \hbar^2 \cdot L(L+1) | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle$$

et :

$$J_z | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle = \hbar \Omega | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle$$

$$S_z | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle = \hbar \Sigma | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle$$

$$L_z | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle = \hbar \Lambda | \Lambda S \Sigma, \Omega J M \rangle$$

Remarque : En raison de la commutativité de H et σ_v , les éléments matriciels $\langle e | H | f \rangle$ sont tous nuls.

Etat ${}^2\Sigma$ isolé

Pour un état ${}^2\Sigma$, l'opérateur de symétrie σ_v donne :

$$|{}^2\Sigma^+_{(f)}(e)\rangle = |{}^2\Sigma^-_{(e)}(f)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, J, M\rangle \pm |0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, J, M\rangle]$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \langle {}^2\Sigma^+_{(f)}(e) | H | {}^2\Sigma^+_{(f)}(e) \rangle &= \langle {}^2\Sigma^-_{(e)}(f) | H | {}^2\Sigma^-_{(e)}(f) \rangle \\ &= T_\Sigma + B_\Sigma N(N+1) - D_\Sigma [N(N+1)]^2 \end{aligned}$$

L'état ${}^2\Sigma$ appartient au cas (b) de HUND [25], et de fait, les éléments de matrice de H ont des expressions plus simples en fonction de N qui est relié à J par :

$$\left\{ \begin{array}{l} N = J - \frac{1}{2} \\ N = J + \frac{1}{2} \end{array} \right. \quad \text{pour les niveaux} \quad \left\{ \begin{array}{l} {}^2\Sigma^+(e) \\ {}^2\Sigma^+(f) \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} {}^2\Sigma^-(f) \\ {}^2\Sigma^-(e) \end{array} \right.$$

(l'exposant +/- de Σ indique la parité de la fonction d'onde électronique).

Etat ${}^2\Pi$ isolé



Les états de symétrie $|e\rangle$ et $|f\rangle$ d'un état ${}^2\Pi$ ont pour expressions :

$$|{}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(f)(e)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, J, M\rangle \pm |-1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, J, M\rangle]$$

$$|{}^2\Pi_{\frac{3}{2}}(f)(e)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, J, M\rangle \pm |-1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; -\frac{3}{2}, J, M\rangle]$$

On en déduit les éléments matriciels du hamiltonien :

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \begin{matrix} (e) \\ (f) \end{matrix} | H | {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \begin{matrix} (e) \\ (f) \end{matrix} \rangle = T_{\Pi} - \frac{A}{2} + B_{\Pi} [J(J+1) + \frac{1}{4}]$$

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \begin{matrix} (e) \\ (f) \end{matrix} | H | {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \begin{matrix} (e) \\ (f) \end{matrix} \rangle = T_{\Pi} + \frac{A}{2} + B_{\Pi} [J(J+1) - \frac{7}{4}]$$

$$\begin{aligned} \langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \begin{matrix} (e) \\ (f) \end{matrix} | H | {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \begin{matrix} (e) \\ (f) \end{matrix} \rangle &= B_{\Pi} \sqrt{ (J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2}) } \\ &= \langle {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \begin{matrix} (e) \\ (f) \end{matrix} | H | {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \begin{matrix} (e) \\ (f) \end{matrix} \rangle \end{aligned}$$

La diagonalisation de cette matrice 2 x 2 donne les énergies des deux composantes. Dans le cas (a) de HUND [25], où la constante spin-orbite A est très supérieure à B, il vient, en incluant les termes de distorsion centrifuge, les expressions de HILL et VAN VLECK [28] :

$$\begin{cases} E ({}^2\Pi_{\frac{1}{2}}) = T_{\Pi} - \frac{A-2B}{2} + B_{\frac{1}{2}} [J(J+1) - \frac{3}{4}] - D_{\frac{1}{2}} [J(J+1)]^2 \\ E ({}^2\Pi_{\frac{3}{2}}) = T_{\Pi} + \frac{A-2B}{2} + B_{\frac{3}{2}} [J(J+1) - \frac{3}{4}] - D_{\frac{3}{2}} [J(J+1)]^2 \end{cases}$$

avec

$$\begin{cases} B_{\frac{1}{2}} = B_{\Pi} - \frac{B_{\Pi}^2}{A-2B_{\Pi}} \\ B_{\frac{3}{2}} = B_{\Pi} + \frac{B_{\Pi}^2}{A-2B_{\Pi}} \end{cases}$$

Interaction ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$

Les états ${}^2\Sigma$ et ${}^2\Pi$ interagissent par couplage spin-orbite,

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} | H_{SO} | {}^2\Sigma_{\frac{1}{2}} \rangle = \zeta$$

et par découplage de L (LEFEBVRE-BRION [29]) causé par les termes du hamiltonien de rotation :

$$\frac{1}{2 \mu r^2} L^+ S^- \quad \text{et} \quad \frac{1}{2 \mu r^2} J^- L^+$$

En conséquence, les éléments de matrice du hamiltonien dus à ces interactions s'écrivent, sur la base des états symétrisés de KRONIG :

$$\begin{aligned} \langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(e) | H_{SO} + H_R | {}^2\Sigma^+(e) \rangle &= \langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(f) | H_{SO} + H_R | {}^2\Sigma^-(f) \rangle \\ &= \zeta - 2\eta \left(J - \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(f) | H_{SO} + H_R | {}^2\Sigma^+(f) \rangle &= \langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(e) | H_{SO} + H_R | {}^2\Sigma^-(e) \rangle \\ &= \zeta + 2\eta \left(J + \frac{3}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}(e) | H_R | {}^2\Sigma^+(e) \rangle &= \langle {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}(f) | H_R | {}^2\Sigma^-(f) \rangle \\ &= -2\eta \sqrt{\left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{4} \right)} \end{aligned}$$



Dans l'hypothèse de pure précession,

$$\zeta = \frac{A}{2} \sqrt{L(L+1)} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{B}{2} \sqrt{L(L+1)}$$

Sous l'effet de l'interaction ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$, la dégénérescence des niveaux e et f est levée.

• En négligeant le terme d'interaction entre l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ et l'état ${}^2\Sigma$, la théorie des perturbations au second ordre permet d'établir la différence d'énergie entre les niveaux e et f, des états ${}^2\Sigma$ et ${}^2\Pi$

$$\begin{aligned} E \left[{}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(f) \right] - E \left[{}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(e) \right] &= \pm \frac{8 \eta \zeta \left(J + \frac{1}{2} \right)}{E_{\Pi} - E_{\Sigma^{\pm}}} \\ &= p \left(J + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$$E [{}^2\Sigma^{\pm} (e)] - E [{}^2\Sigma^{\pm} (f)] = \pm \frac{8 \eta \zeta (J + \frac{1}{2})}{E_{\Pi} - E_{\Sigma^{\pm}}}$$

$$= \gamma (J + \frac{1}{2})$$

Les interactions ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$ et ${}^2\Sigma^- - {}^2\Pi$ conduisent à des signes opposés pour γ et p . Dans l'hypothèse de pure précession,

$$2\zeta = A \sqrt{L(L+1)}$$

$$2\eta = B \sqrt{L(L+1)}$$

et
$$\gamma = p = \pm \frac{2A B L(L+1)}{E_{\Pi} - E_{\Sigma^{\pm}}}$$

Les niveaux d'énergie des états ${}^2\Sigma$ et ${}^2\Pi_{1/2}$ sont donnés par les relations :

$$E_e({}^2\Sigma^+) = E_f({}^2\Sigma^-) = T_{\Sigma} + B_{\Sigma} N(N+1) - D_{\Sigma} [N(N+1)]^2 + \frac{\gamma}{2} N \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2}$$

$$E_f({}^2\Sigma^+) = E_e({}^2\Sigma^-) = T_{\Sigma} + B_{\Sigma} N(N+1) - D_{\Sigma} [N(N+1)]^2 - \frac{\gamma}{2} (N+1) \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2}$$

$$E_{\frac{e}{f}} ({}^2\Pi_{\frac{1}{2}}) = T_{\Pi} - \frac{A - 2B}{2} + B_{\frac{1}{2}} [J(J+1) - \frac{3}{4}] \mp \frac{p}{2} (J + \frac{1}{2})$$

• Bien que l'interaction ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma^{\pm}$ ne dépende pas de la symétrie des états de KRONIG (les éléments de matrice étant égaux), il apparaît une levée de la dégénérescence des niveaux de l'état ${}^2\Pi_{3/2}$, comme conséquence du dédoublement de l'état ${}^2\Sigma$. Le dédoublement de la composante ${}^2\Pi_{3/2}$ est cependant plus faible que celui des états ${}^2\Sigma$ ou ${}^2\Pi_{1/2}$, et dépend d'un ordre plus élevé de J . Selon un calcul établi par MULLIKEN et CHRISTY [30], le dédoublement des niveaux e et f de la composante ${}^2\Pi_{3/2}$ s'exprime par :

$$E [{}^2\Pi_{\frac{3}{2}} (e)] - E [{}^2\Pi_{\frac{3}{2}} (f)] = - [\frac{p}{Y^2} + \frac{2q}{Y}] (J + \frac{1}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})$$

$$= a (J + \frac{1}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})$$

Avec $Y = \frac{A}{B}$ et, dans l'hypothèse de pure précession,

$$q = \frac{2 B^2 L(L+1)}{E_{\Pi} - E_{\Sigma}}$$

Les niveaux d'énergie sont alors :

$$E_{e f} \left({}^2\Pi_3 \right) = T_{\Pi} + \frac{A - 2B}{2} + B_3 \left[J(J+1) - \frac{3}{4} \right] \pm \frac{a}{2} \left(J + \frac{1}{2} \right) \left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) - \frac{D_3}{2} J^2 (J+1)^2$$

Influence de la distorsion centrifuge sur p, γ et A

VESETH [31] a montré que l'influence de la distorsion centrifuge sur p, γ et A est de la forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} A(J) = A_v + 2 A_J J(J+1) \\ \gamma(J) = \gamma_v + \gamma_J J(J+1) \\ p(J) = p_v + p_J J(J+1) \end{array} \right.$$



avec $\frac{\gamma_J}{\gamma} = 2 \left[\frac{A_J}{A} - \frac{D}{B} \right] = \frac{p_J}{p}$

et $A_J = \frac{(A_{v+1} - A_v) D_e}{B_v - B_{v+1} + 6 \frac{B^2 e}{\omega_e}}$

ETAT ELECTRONIQUE DU CAS (C) DE HUND

Nombres quantiques du cas (c) de HUND

Lorsque les interactions entre états sont très importantes, le dédoublement Λ des états électroniques est supérieur ou voisin de la différence d'énergie (BJ) entre deux niveaux rotationnels consécutifs. Les nombres quantiques Λ , Σ et S ne sont plus alors correctement définis, à cause du mélange d'états, l'interaction pouvant se produire entre états de multiplicités et de projections orbitales différentes. Des états ainsi perturbés appartiennent au cas (c) de HUND [25], pour lequel les

nombre quantiques J et Ω seuls sont bien définis.

Convergence des cas (a) et (b) vers le cas (c) de HUND

Lorsque les paramètres de dédoublement p et γ sont de l'ordre de grandeur de B , les états du cas (a) (${}^2\Pi_{1/2}$) et du cas (b) (${}^2\Sigma$) convergent vers un cas (c). Il est alors équivalent de décrire les niveaux rotationnels du cas (c) ($\Omega = 1/2$) par les formules du cas (a) ou du cas (b). L'identification des niveaux e et des niveaux f (respectivement) des états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Sigma^+$ peut en effet se faire comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} E(e) : T_0 + B_{\text{eff}} J(J+1) - \frac{1}{2} p \left(J + \frac{1}{2} \right) \equiv T'_0 + B_{\text{eff}} N(N+1) + \frac{\gamma^+}{2} N \text{ avec } N = J - \frac{1}{2} \\ E(f) : T_0 + B_{\text{eff}} J(J+1) + \frac{1}{2} p \left(J + \frac{1}{2} \right) \equiv T'_0 + B_{\text{eff}} N(N+1) - \frac{\gamma^+}{2} N(N+1) \end{array} \right.$$

avec $N = J + \frac{1}{2}$

En conséquence, $\gamma^+ + p = 2 B_{\text{eff}}$

De même, l'identification des niveaux e et f des états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Sigma^-$,

$$\left\{ \begin{array}{l} E(e) : T_0 + B_{\text{eff}} J(J+1) - \frac{1}{2} p \left(J + \frac{1}{2} \right) \equiv T'_0 + B_{\text{eff}} N(N+1) - \frac{\gamma^-}{2} (N+1) \\ E(f) : T_0 + B_{\text{eff}} J(J+1) + \frac{1}{2} p \left(J + \frac{1}{2} \right) \equiv T'_0 + B_{\text{eff}} N(N+1) + \frac{\gamma^-}{2} N \text{ avec } N = J - \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

avec $N = J + \frac{1}{2}$

donne :

$$\gamma^- + p = - 2 B_{\text{eff}}$$

Notes : Un article de KOPP et HOUGEN [32] relatif aux transitions $\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ traite ce problème, selon un point de vue plus général. D'autre part, on trouvera dans la thèse d'état de Y. LEFEBVRE [5] un exposé relatif à l'interaction ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ traitée dans la base du cas (c) de HUND.

EVOLUTION VIBRATIONNELLE ET EVOLUTION ISOTOPIQUE DES PARAMETRES

La présence de deux isotopes de l'un des atomes constituant une molécule diatomique conduit à deux masses réduites (μ et μ_i) différentes, l'indice i étant en général affecté à l'isotope le moins abondant.

Le but de ce paragraphe est de relier entre eux les paramètres dépendant des masses réduites $\chi(\mu)$ et $\chi_i(\mu_i)$. On définit :

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}$$

Paramètre rotationnel B

L'évolution vibrationnelle de B est donnée par la formule de PECKERIS [33] :

$$B = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{où} \quad \alpha_e = \frac{6(\sqrt{\omega_e x_e} B_e^3 - B_e^2)}{\omega_e}$$

Pour une transition vibronique donnée,

$$B = \frac{\hbar^2}{2 \mu r_e^2}$$

Par conséquent,

$$B_i = \rho^2 B$$

Paramètres vibrationnels

Les termes vibrationnels d'une transition électronique s'écrivent sous la forme approchée :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

où ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$... sont les premiers termes de développements établis par J.L. DUNHAM [34].

En supposant harmonique le potentiel électronique, seul le premier terme de $G(v)$ existe, et ω_e s'exprime alors par :

$$\omega_e = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où k est une constante de raideur, donc :

$$\omega_{e i} = \rho \omega_e$$

En conséquence de l'anharmonicité du potentiel électronique, viennent les termes suivants de $G(v)$. Les expressions établies par J.L. DUNHAM montrent que $\omega_e x_e$ est proportionnel à B , et que $\omega_e y_e$ est proportionnel à B^2/ω_e , les coefficients de proportionnalité étant indépendants de μ .

En conséquence,

$$(\omega_e x_e)_i = \rho^2 (\omega_e x_e)$$

$$(\omega_e y_e)_i = \rho^3 (\omega_e y_e)$$

$$G_i(v) = \rho \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \rho^2 \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \rho^3 \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

Paramètre d'interaction rotation-vibration D

Pour une transition vibronique donnée, le terme de distorsion centrifuge s'exprime à l'aide de la relation approchée déjà citée :

$$D = \frac{4 B^3}{\omega_e^2}$$

d'où $D_i = \rho^4 D$

L'évolution vibrationnelle de D est semblable à celle de B .

$$D = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

Paramètres de dédoublement des états $^2\Pi$ et $^2\Sigma$

Les paramètres p , γ et a , dans l'hypothèse de pure précession sont donnés par les expressions :

$$|p| = |\gamma| = \frac{2 A B L(L+1)}{E_{\Pi} - E_{\Sigma}}$$

$$|a| = \frac{B^3}{A} \cdot \frac{6 L(L+1)}{E_{\Pi} E_{\Sigma}}$$

donc $p_i = \rho^2 p$, $\gamma_i = \rho^2 \gamma$, et $a_i = \rho^6 a$

car, en première approximation, A , E_{Π} , et E_{Σ} ne dépendent pas de la masse réduite (cf. KOVACS [35]).

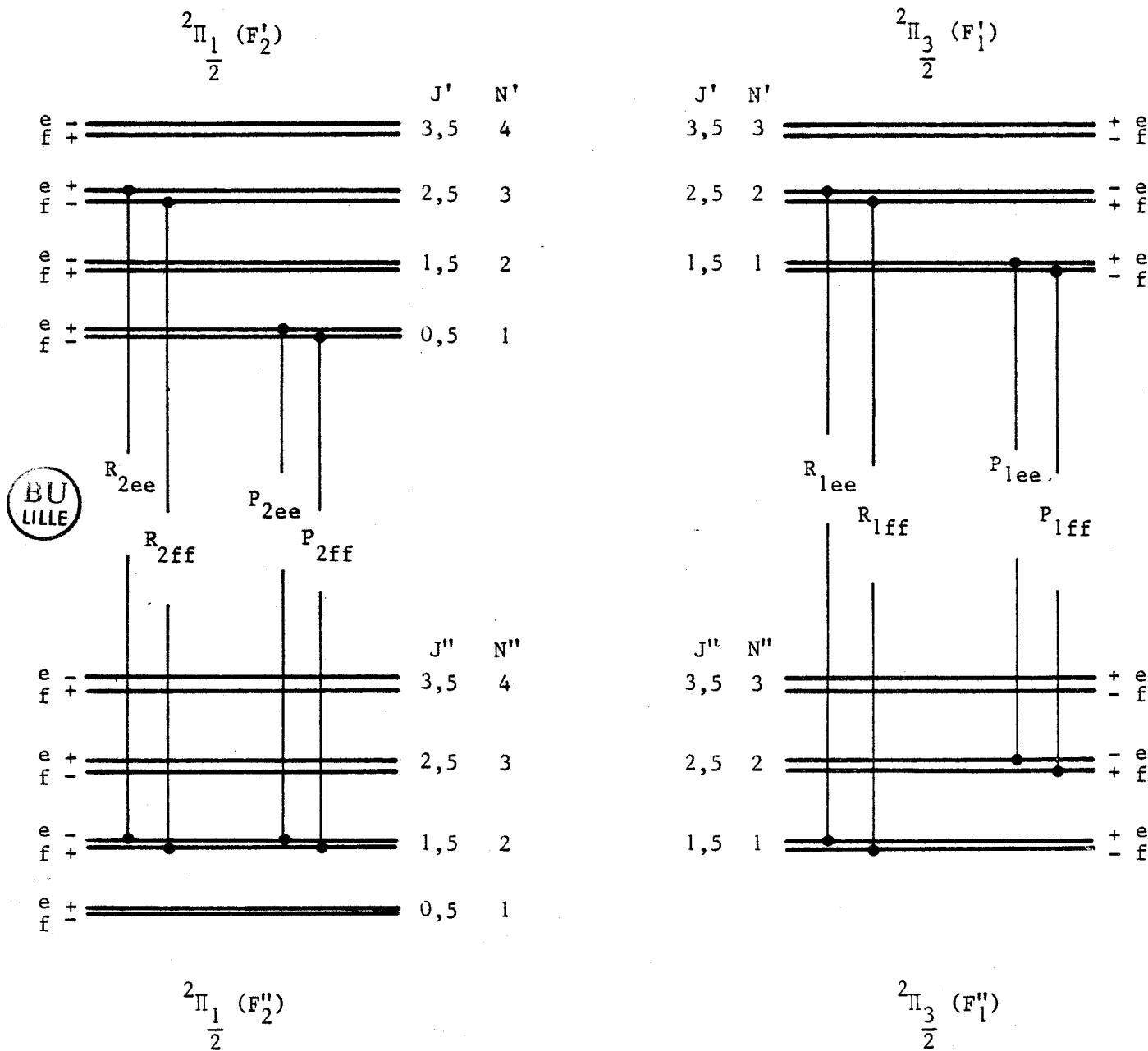
La constante spin-orbite A , cependant, évolue en fonction de v (BROWN et WATSON [36]) :

$$A_v = A_e - \alpha_A \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

La dépendance vibrationnelle de p , γ et a est alors donnée par celle de B .

$$\left\{ \begin{array}{l} P = P_e + \alpha_p \left(v + \frac{1}{2}\right) \\ \gamma = \gamma_e + \alpha_\gamma \left(v + \frac{1}{2}\right) \\ a = a_e + \alpha_a \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \end{array} \right.$$

TRANSITION ${}^2\Pi - {}^2\Pi$
 Diagramme d'énergie



$$F_{1e}^f(J) = B J(J+1) \pm \frac{a}{2} (J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2}) - D J^2(J+1)^2$$

$$F_{2e}^f(J) = B J(J+1) \mp \frac{p}{2} (J + \frac{1}{2}) \mp \frac{p_J}{2} J(J+1)(J + \frac{1}{2}) - D J^2(J+1)^2$$

Figure 1

TRANSITIONS ROVIBRONIQUES

Les transitions rovibroniques décrites dans ce paragraphe sont appliquées à la molécule CuS dans les chapitres suivants. Elles mettent donc en jeu un état inférieur ${}^2\Pi$.

TRANSITION ${}^2\Pi - {}^2\Pi$

Niveaux

Les niveaux d'énergie d'un état vibronique ${}^2\Pi$ sont donnés par les expressions $F_1(J)$ et $F_2(J)$ au bas de la figure (1). Ces relations ne contiennent pas le terme $2 A_J$ de distorsion de la constante spin-orbite, car sa dépendance rotationnelle est identique à celle de la constante de rotation ; B est donc un paramètre effectif comprenant A_J .

Branches, règles de sélection

La règle de sélection $\Delta\Omega = 0$ s'applique au cas (a) de HUND. Par conséquent, deux systèmes sont possibles seulement (figure (1)) :

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \\ {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

Puisque $\Delta\Lambda = 0$, il n'apparaît pas de branche Q, mais seulement deux branches R et deux branches P, dont les équations sont inscrites dans les tableaux (2) et (3). En conséquence de la règle de sélection portant sur la parité rovibronique ($+ \leftrightarrow -$), ces branches sont de symétrie ee ou ff.

Selon KOVACS [35], les intensités des branches ne dépendent pas de la symétrie des niveaux mis en jeu. Par exemple, les branches P_{ee} et P_{ff} de la transition ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$ ont la même intensité (cas (a) pur).



Equations des branches

$$P_{2ee}(J) = \nu_{02} \pm \frac{p'}{4} \pm \frac{p''}{4} - \left(B_2' + B_2'' \pm \frac{p'}{2} \pm \frac{p''}{2} + \frac{p_J'}{4} \pm \frac{p_J''}{4} \right) J + \left(B_2' - B_2'' \pm \frac{3p_J'}{4} \pm \frac{3p_J''}{4} - D_2' + D_2'' \right) J^2 + \left(\pm \frac{p_J'}{2} \pm \frac{p_J''}{2} + 2D_2' + 2D_2'' \right) J^3 - \left(D_2' - D_2'' \right) J^4$$

$$R_{2ee}(J) = \nu_{02} + 2B_2' \pm \frac{3p'}{4} \pm \frac{p''}{4} + \left(3B_2' - B_2'' \pm \frac{p'}{2} \pm \frac{p''}{2} + \frac{13}{4} p_J' \pm \frac{13}{4} p_J'' \right) J + \left(B_2' - B_2'' \pm \frac{9}{4} p_J' \pm \frac{3}{4} p_J'' - 13D_2' + D_2'' \right) J^2 + \left(\pm \frac{p_J'}{2} \pm \frac{p_J''}{2} - 6D_2' + 2D_2'' \right) J^3 - \left(D_2' - D_2'' \right) J^4$$

$$P_{2ee}(m = -J) = R_{2ff}(m = J + 1)$$

ff ee

$$P_{2ee}(m) = \nu_{02} \pm \frac{p'}{4} \pm \frac{p''}{4} + \left(B_2' + B_2'' \pm \frac{p'}{2} \pm \frac{p''}{2} + \frac{p_J'}{4} \pm \frac{p_J''}{4} \right) m + \left(B_2' - B_2'' \pm \frac{3p_J'}{4} \pm \frac{3p_J''}{4} - D_2' + D_2'' \right) m^2 - \left(\pm \frac{p_J'}{2} \pm \frac{p_J''}{2} + 2D_2' + 2D_2'' \right) m^3 - \left(D_2' - D_2'' \right) m^4$$

Relations de combinaison

$$R_{2ee}(J) - P_{2ee}(J + 2) = B_2''(4J + 6) \mp p''$$

ff ff

$$R_{2ee}(J) - P_{2ee}(J) = B_2'(4J + 2) \mp p'$$

ff ff

$$P_{2ff}(J) - P_{2ee}(J) = \frac{p'' - p'}{2} + (p' - p'')J$$

$$R_{2ff}(J) - R_{2ee}(J) = \frac{3p' - p''}{2} + (p' - p'')J$$

$$R_{2ee}(J) - P_{2ff}(J + 2) = 6B_2'' \mp \frac{3p'}{2} \pm \frac{3}{2} p'' + (4B_2'' \mp p' \pm p'')J$$

ff ee

Tableau 3 : TRANSITION $2\Pi_3 - 2\Pi_3$

Equations des branches

$$P_{1ee}^{ff}(J) = \nu_{01} - \left(B_1' + B_1'' \pm \frac{a' - a''}{8} \right) J + \left(B_1' - B_1'' \mp \frac{3}{4}(a' - a'') - D_1' + D_1'' \right) J^2 + \left(2(D_1' + D_1'') \pm \frac{a' - a''}{2} \right) J^3 + (D_1'' - D_1') J^4$$

$$R_{1ee}^{ff}(J) = \nu_{01} + 2B_1' + \left(3B_1' - B_1'' \pm \frac{23a' + a''}{8} \right) J + \left(B_1' - B_1'' \pm \frac{9a' - 3a''}{4} - 13D_1' + D_1'' \right) J^2 + \left(-6D_1' + 2D_1'' \pm \frac{a'}{2} - \frac{a''}{2} \right) J^3 + (D_1'' - D_1') J^4$$

$$P_{1ee}^{ff}(m=J) = R_{1ff}^{ee}(m=J+1)$$

$$P_{1ee}^{ff}(m) = \nu_{01} + \left(B_1' + B_1'' \pm \frac{a' - a''}{8} \right) m + \left(B_1' - B_1'' \mp \frac{3}{4}(a' - a'') - D_1' + D_1'' \right) m^2 - \left(2(D_1' + D_1'') \pm \frac{a' - a''}{2} \right) m^3 + (D_1'' - D_1') m^4$$

Relations de combinaison

$$R_1(J) - P_1(J+2) \approx B_1''(4J+6)$$

$$R_1(J) - P_1(J) \approx B_1'(4J+2)$$

$$P_{1ff}^{ee}(J) - P_{1ee}^{ff}(J) = \frac{3}{2}(a' - a'')J^2 - (a' - a'')J^3$$

$$R_{1ff}^{ee}(J) - R_{1ee}^{ff}(J) = \frac{-9a' + 3a''}{2} J^2 - (a' + a'')J^3$$

Equations isotopiques des branches

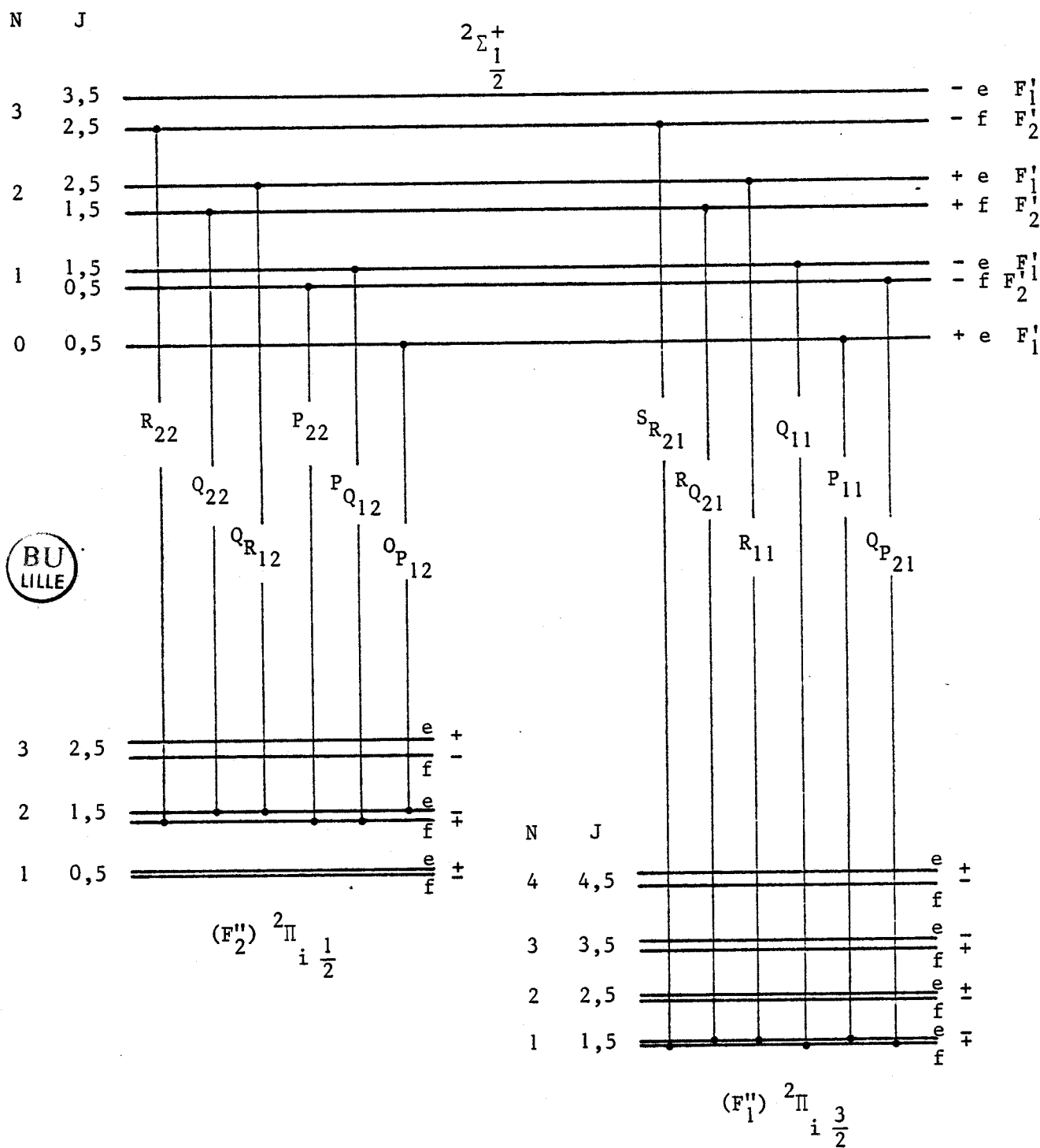
$$P_{1ee}^{ff}(J) = \nu_{01}^i - \left(\rho^2 (B_1' + B_1'') \pm \frac{\rho^6}{8}(a' - a'') \right) J + \left(\rho^2 (B_1' - B_1'') \mp \frac{3}{4}\rho^6(a' - a'') - \rho^4 D_1' + \rho^4 D_1'' \right) J^2 + \left(2\rho^4 (D_1' + D_1'') \pm \rho^6 \left(\frac{a' - a''}{2} \right) \right) J^3 + \rho^4 (D_1'' - D_1') J^4$$

$$R_{1ee}^{ff}(J) = \nu_{01}^i + 2\rho^2 B_1' + \left(\rho^2 (3B_1' - B_1'') \pm \rho^6 \frac{23a' + a''}{8} \right) J + \left(\rho^2 (B_1' - B_1'') \pm \rho^6 \frac{9a' - 3a''}{4} - 13\rho^4 D_1' + \rho^4 D_1'' \right) J^2 + \left(-6\rho^4 D_1' + 2\rho^4 D_1'' \pm \rho^6 \frac{a' - a''}{2} \right) J^3 + \rho^4 (D_1'' - D_1') J^4$$



Figure 2a

TRANSITION $2\Sigma^+ - 2\Pi_i$
 Diagramme d'énergie



$$F'_{1e}(J) = B' \cdot N(N+1) - D' N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2} \gamma N \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2}$$

$$F'_{2f}(J) = B' N(N+1) - D' N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma(N+1) \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2}$$

$$F''_{1f}(J) = B''_1 J(J+1) \pm \frac{a}{2} (J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2}) - D''_1 J^2(J+1)^2$$

$$F''_{2e}(J) = B''_2 J(J+1) \mp \frac{p}{2} (J + \frac{1}{2}) - D''_2 J^2(J+1)^2$$

TRANSITION ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$

Niveaux

Les expressions des niveaux d'énergie sont données au bas des figures (2a) ou (2b), suivant la parité électronique de l'état supérieur. Le terme de distorsion γ_J ne figure pas dans ces relations, car il est faible, et peut, comme P_J , être négligé dans le cas de CuS.

Règles de sélection, branches

Les règles de sélection des cas (a) et (b) s'appliquent, en plus de la règle générale portant sur la parité totale (+ \leftrightarrow -) des niveaux rovibroniques. La transition se scinde en deux sous systèmes :

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^2\Sigma^{\pm} - {}^2\Pi_{3/2} \\ {}^2\Sigma^{\pm} - {}^2\Pi_{1/2} \end{array} \right.$$

et compte six branches pour chacun d'eux, dont les équations sont données par les tableaux (4a) et (5a) si la parité électronique de Σ est positive, ou par les tableaux (4b) et (5b) si elle est négative.

Remarque : Les équations des branches des transitions ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$ et ${}^2\Sigma^- - {}^2\Pi$ ne diffèrent que par les signes des paramètres de dédoublement, les niveaux de symétrie e et f étant inversés, comme le montre la comparaison des figures (2a) et (2b). Du point de vue spectroscopique, il est donc équivalent de rechercher les paramètres d'une transition ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ avec l'une ou l'autre des parités électroniques.

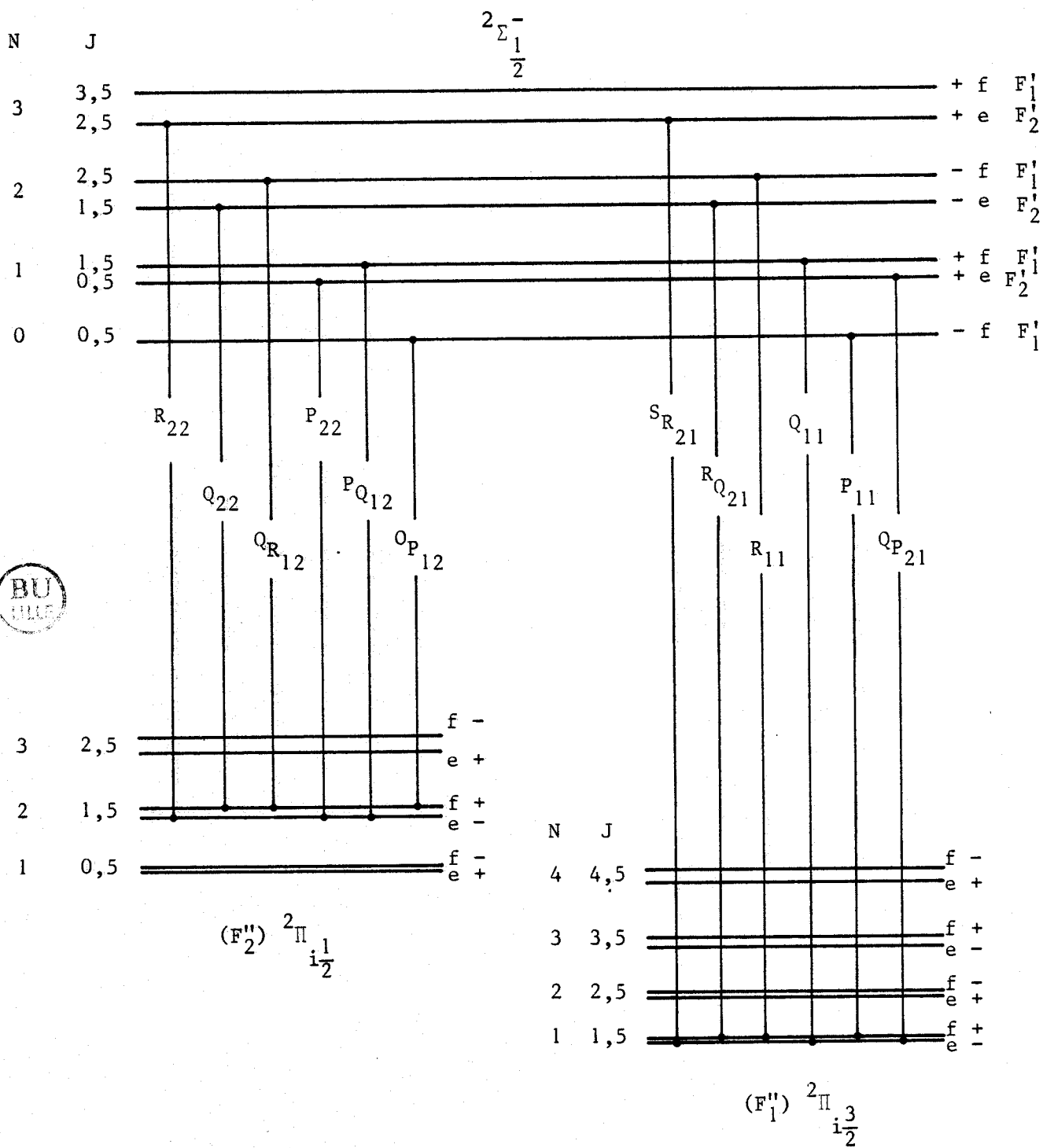
Répartition et intensité des branches

La figure (3a) montre, pour un faible dédoublement γ , la répartition spectrale des branches, dont les intensités sont données par les formules de EARLS [37] :

Figure 2b

TRANSITION $2\Sigma^- - 2\Pi_i$

Diagramme d'énergie



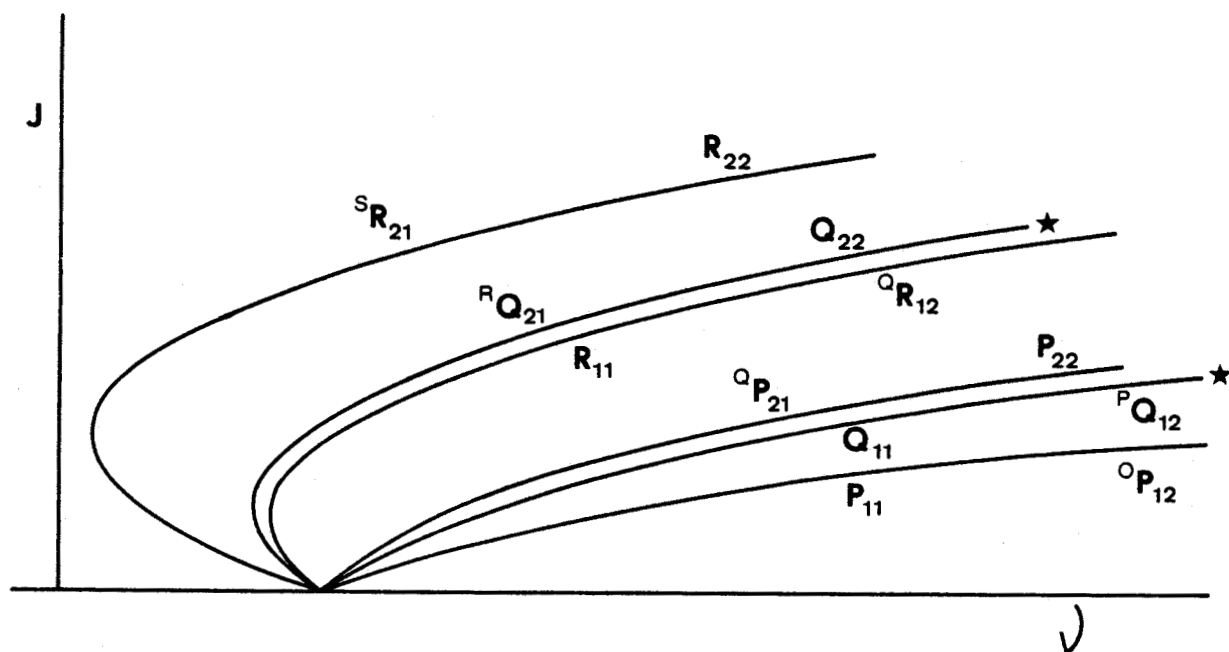
$$F'_{1f}(J) = B' N(N+1) - D' N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2} \gamma N \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2}$$

$$F'_{2e}(J) = B' N(N+1) - D' N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma(N+1) \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2}$$

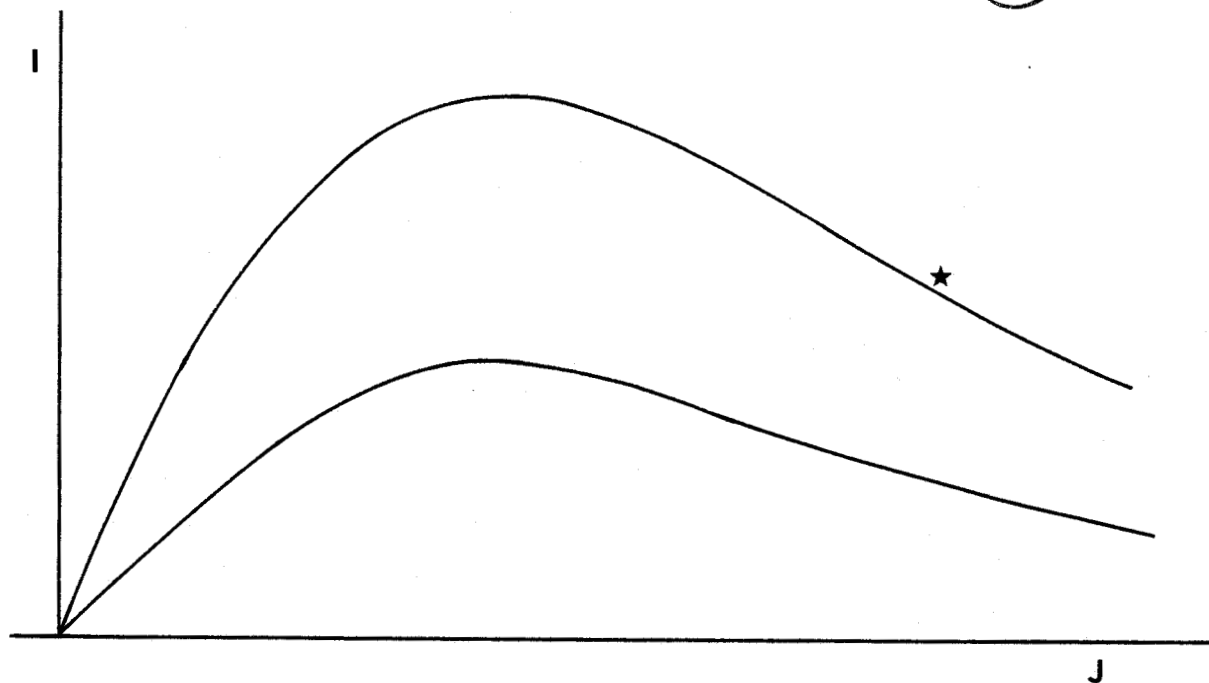
$$F''_{1e}(J) = B''_1 J(J+1) \pm \frac{a}{2} (J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2}) - D''_1 J^2(J+1)^2$$

$$F''_{2e}(J) = B''_2 J(J+1) \mp \frac{p}{2} (J + \frac{1}{2}) - D''_2 J^2(J+1)^2$$

Figures 3



3a - Répartition spectrale des branches d'une transition $2\Sigma-2\Pi$ pour $|\gamma|$ faible comparé à B.



3b - Intensités relatives des branches d'une transition $2\Sigma-2\Pi$.

★ : Branches ${}^R Q_{21}$, Q_{22} , Q_{11} , ${}^P Q_{12}$

Tableau 4a - TRANSITION $2\Sigma^+ - 2\Pi_{\frac{1}{2}}$

BU
LILLE

Equations des branches

$$R_{22ff}(J) = \nu_{02} + \frac{15}{4} B' - \frac{5}{4} \gamma - \frac{p}{4} + \left(4B' - B_2'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2} - 30D' \right) J + \left(B' - B_2'' - \frac{47}{2} D' + D_2'' - \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(-8D' + 2D_2'' - \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_2'' \right) J^4$$

$$Q_{22fe}(J) = \nu_{02} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma + \frac{p}{4} + \left(2B' - B_2'' - \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B_2'' - \frac{11}{2} D' + D_2'' + \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(-4D' + 2D_2'' + \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_2'' \right) J^4$$

$$Q_{R_{12ee}}(J) = \nu_{02} + \frac{3}{4} B' + \frac{\gamma}{4} + \frac{p}{4} + \left(2B' - B_2'' + \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B_2'' - \frac{11}{2} D' + D_2'' + \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(-4D' + 2D_2'' + \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_2'' \right) J^4$$

$$P_{22ff}(J) = \nu_{02} - \frac{B'}{4} - \frac{\gamma}{4} - \frac{p}{4} + \left(-B_2'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B_2'' + \frac{D'}{2} + D_2'' - \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(2D_2'' - \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_2'' \right) J^4$$

$$P_{Q_{12ef}}(J) = \nu_{02} - \frac{B'}{4} - \frac{\gamma}{4} - \frac{p}{4} + \left(-B_2'' + \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B_2'' + \frac{D'}{2} + D_2'' - \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(2D_2'' - \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D'' + D_2'' \right) J^4$$

$$O_{P_{12ee}}(J) = \nu_{02} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma + \frac{p}{4} + \left(-2B' - B_2'' + \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B_2'' - \frac{11}{2} D' + D_2'' + \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(4D' + 2D_2'' + \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_2'' \right) J^4$$

Relations de combinaison

$$Q_{22fe}(J) - P_{22ff}(J+1) = (2B_2'' + p)J$$

$$P_{Q_{12ef}}(J) - O_{P_{12ee}}(J+1) = (2B_2'' - p)J$$

$$Q_{22}(J) - O_{P_{12}}(J) = (4B' - \gamma)J$$

$$R_{22}(J) - P_{Q_{12}}(J) = (4B' - \gamma)(J+1)$$

$$P_{Q_{12}}(J) - P_{22}(J) = \gamma J$$

$$Q_{R_{12}}(J) - Q_{22}(J) = \gamma(J+1)$$

$$R_{22}(J) - Q_{22}(J) = 3B' - \frac{\gamma}{2} + (2B' - p)J$$

Relations de combinaison rigoureuses

$$P_{Q_{12}}(J+1) - P_{22}(J+1) = Q_{R_{12}}(J) - Q_{22}(J)$$

$$R_{22}(J) - P_{Q_{12}}(J) = Q_{22}(J+1) - O_{P_{12}}(J+1)$$

Equations des branches

$$\begin{aligned}
 R_{22ee}(J) &= \nu_{02} + \frac{15}{4} B' + \frac{5}{4} \gamma + \frac{p}{4} + \left(4B' - B'' + \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2} - 30D' \right) J + \left(B' - B'' - \frac{47}{2} D' + D'' + \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(-8D' + 2D'' + \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D'' \right) J^4 \\
 Q_{22ef}(J) &= \nu_{02} + \frac{3}{4} B' + \frac{3}{4} \gamma - \frac{p}{4} + \left(2B' - B'' + \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B'' - \frac{11}{2} D' + D'' - \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(-4D' + 2D'' - \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D'' \right) J^4 \\
 Q_{R_{12ff}}(J) &= \nu_{02} + \frac{3}{4} B' - \frac{\gamma}{4} - \frac{p}{4} + \left(2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B'' - \frac{11}{2} D' + D'' - \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(-4D' + 2D'' - \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D'' \right) J^4 \\
 P_{22ee}(J) &= \nu_{02} - \frac{B'}{4} + \frac{\gamma}{4} + \frac{p}{4} + \left(-B'' + \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B'' + \frac{D'}{2} + D'' + \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(2D'' + \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D'' \right) J^4 \\
 P_{Q_{12fe}}(J) &= \nu_{02} - \frac{B'}{4} + \frac{\gamma}{4} + \frac{p}{4} + \left(-B'' - \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B'' + \frac{D'}{2} + D'' + \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(2D'' + \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D'' + D_2'' \right) J^4 \\
 O_{P_{12ff}}(J) &= \nu_{02} + \frac{3}{4} B' + \frac{3}{4} \gamma - \frac{p}{4} + \left(-2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2} \right) J + \left(B' - B'' - \frac{11}{2} D' + D'' + \frac{3pJ}{4} \right) J^2 + \left(4D' + 2D'' - \frac{pJ}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D'' \right) J^4
 \end{aligned}$$

Relations de combinaison

$$\begin{aligned}
 Q_{22ef}(J) - P_{22ee}(J+1) &= (2B_2'' - p)J \\
 P_{Q_{12fe}}(J) - O_{P_{12ff}}(J+1) &= (2B_2'' + p)J \\
 Q_{22}(J) - O_{P_{12}}(J) &= (4B' + \gamma)J \\
 R_{22}(J) - P_{Q_{12}}(J) &= (4B' + \gamma)(J+1) \\
 P_{Q_{12}}(J) - P_{22}(J) &= -\gamma J \\
 Q_{R_{12}}(J) - Q_{22}(J) &= -\gamma(J+1) \\
 R_{22}(J) - Q_{22}(J) &= 3B' + \frac{\gamma}{2} + (2B' + p)J
 \end{aligned}$$

Relations de combinaison rigoureuses

$$\begin{aligned}
 P_{Q_{12}}(J+1) - P_{22}(J+1) &= Q_{R_{12}}(J) - Q_{22}(J) \\
 R_{22}(J) - P_{Q_{12}}(J) &= Q_{22}(J+1) - O_{P_{12}}(J+1)
 \end{aligned}$$



Tableau 5a - TRANSITION $2\Sigma^+ - 2\Pi_3$



Equations des branches

$$\begin{aligned}
 S_{R_{21ff}}(J) &= \nu_{01} + \frac{15}{4} B' - \frac{5}{4} \gamma + \left(4B' - B'' - \frac{\gamma}{2} - 30D_1'' \right) J + \left(B' - B'' - \frac{47}{2} D' + D_1'' \right) J^2 + \left(-8D' + 2D_1'' + \frac{a}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_1'' \right) J^4 \\
 R_{Q_{21fe}}(J) &= \nu_{01} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma + \left(2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} \right) J + \left(B' - B'' + \frac{11}{2} D' + D_1'' \right) J^2 + \left(-4D' + 2D_1'' - \frac{a}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_1'' \right) J^4 \\
 R_{11ee}(J) &= \nu_{01} + \frac{3}{4} B' + \frac{\gamma}{4} + \left(2B' - B'' + \frac{\gamma}{2} \right) J + \left(B' - B'' - \frac{11}{2} D' + D_1'' \right) J^2 + \left(-4D' + 2D_1'' - \frac{a}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_1'' \right) J^4 \\
 Q_{11ef}(J) &= \nu_{01} - \frac{B'}{4} - \frac{\gamma}{4} + \left(-B_1'' + \frac{\gamma}{2} \right) J + \left(B' - B'' + \frac{D'}{2} + D_1'' \right) J^2 + \left(2D_1'' + \frac{a}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_1'' \right) J^4 \\
 P_{11ee}(J) &= \nu_{01} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma + \left(-2B' - B'' + \frac{\gamma}{2} \right) J + \left(B' - B'' - \frac{11}{2} D' + D_1'' \right) J^2 + \left(4D' + 2D_1'' - \frac{a}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_1'' \right) J^4 \\
 Q_{P_{21ff}}(J) &= \nu_{01} - \frac{B'}{4} - \frac{\gamma}{4} + \left(-B_1'' - \frac{\gamma}{2} \right) J + \left(B' - B'' + \frac{D'}{2} + D_1'' \right) J^2 + \left(2D_1'' + \frac{a}{2} \right) J^3 + \left(-D' + D_1'' \right) J^4
 \end{aligned}$$

Relations de combinaison

$$\begin{aligned}
 S_{R_{21}}(J) - R_{Q_{21}}(J+1) &= Q_{11}(J) - P_{11}(J+1) \\
 Q_{P_{21}}(J+1) - R_{Q_{21}}(J) &= Q_{11}(J+1) - R_{11}(J) \\
 R_{11}(J) - R_{Q_{21}}(J) &= \gamma(J+1) \\
 Q_{11}(J) - Q_{P_{21}}(J) &= \gamma J \\
 S_{R_{21}}(J) - Q_{11}(J) &= 4B_1'' - \gamma - 4D_1'' \left[\left(J + \frac{3}{2} \right) (J + \frac{5}{2}) + \left(J - \frac{1}{2} \right) (J + \frac{1}{2}) \right] \\
 S_{R_{21}}(J) - Q_{11}(J+2) &= 4B_1'' - \gamma - 4D_1'' \left[(J+2)(J+3) + J(J+1) \right] \\
 S_{R_{21}}(J) - R_{Q_{21}}(J+1) &= 2B_1'' - (4D_1'' - a)(J+1)^2 \\
 & \quad J + 1
 \end{aligned}$$

Relations de combinaison (suite)

$$\begin{aligned}
 \frac{R_{Q_{21}}(J) - Q_{11}(J)}{J + \frac{1}{2}} &= 2B' - \gamma - 4D' \left[(J+1)^2 - a \left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) \right] \\
 \frac{R_{Q_{21}}(J) - Q_{11}(J+1)}{J + 1} &= 2B_1'' - \gamma - 4D_1''(J+1)^2 - a \left(J + \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) \\
 R_{Q_{21}}(J) - Q_{P_{21}}(J) &= -\frac{\gamma}{2} + 2B'(J + \frac{1}{2}) \\
 \frac{R_{Q_{21}}(J) - P_{11}(J)}{J} &= 4B' - \gamma - 4D' \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) + \left(J - \frac{3}{2} \right) \left(J - \frac{1}{2} \right) \right] \\
 \frac{Q_{11}(J) - P_{11}(J+1)}{J + 1} &= 2B_1'' - (4D_1'' - a)(J+1)^2
 \end{aligned}$$

Equations des branches

$$\begin{aligned}
 S_{R_{21ee}}(J) &= \nu_{01} + \frac{15}{4} B' + \frac{5}{4} \gamma + \left[4B' - B'' + \frac{\gamma}{2} - 30D''_1 \right] J + \left[B' - B'' - \frac{47}{2} D' + D''_1 \right] J^2 + \left[-8D' + 2D''_1 - \frac{a}{2} \right] J^3 + \left[-D' + D''_1 \right] J^4 \\
 R_{Q_{21ef}}(J) &= \nu_{01} + \frac{3}{4} B' + \frac{3}{4} \gamma + \left[2B' - B'' + \frac{\gamma}{2} \right] J + \left[B' - B'' + \frac{11}{2} D' + D''_1 \right] J^2 + \left[-4D' + 2D''_1 + \frac{a}{2} \right] J^3 + \left[-D' + D''_1 \right] J^4 \\
 R_{11ff}(J) &= \nu_{01} + \frac{3}{4} B' - \frac{\gamma}{4} + \left[2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} \right] J + \left[B' - B'' - \frac{11}{2} D' + D''_1 \right] J^2 + \left[-4D' + 2D''_1 + \frac{a}{2} \right] J^3 + \left[-D' + D''_1 \right] J^4 \\
 Q_{11fe}(J) &= \nu_{01} - \frac{B'}{4} + \frac{\gamma}{4} + \left[-B'' - \frac{\gamma}{2} \right] J + \left[B' - B'' + \frac{D'}{2} + D''_1 \right] J^2 + \left[2D''_1 - \frac{a}{2} \right] J^3 + \left[-D' + D''_1 \right] J^4 \\
 P_{11ff}(J) &= \nu_{01} + \frac{3}{4} B' + \frac{3}{4} \gamma + \left[-2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} \right] J + \left[B' - B'' - \frac{11}{2} D' + D''_1 \right] J^2 + \left[4D' + 2D''_1 + \frac{a}{2} \right] J^3 + \left[-D' + D''_1 \right] J^4 \\
 Q_{P_{21ee}}(J) &= \nu_{01} - \frac{B'}{4} + \frac{\gamma}{4} + \left[-B'' + \frac{\gamma}{2} \right] J + \left[B' - B'' + \frac{D'}{2} + D''_1 \right] J^2 + \left[2D''_1 - \frac{a}{2} \right] J^3 + \left[-D' + D''_1 \right] J^4
 \end{aligned}$$

Relations de combinaison

$$\begin{aligned}
 S_{R_{21}}(J) - R_{Q_{21}}(J+1) &= Q_{11}(J) - P_{11}(J+1) \\
 Q_{P_{21}}(J+1) - R_{Q_{21}}(J) &= Q_{11}(J+1) - R_{11}(J) \\
 R_{11}(J) - R_{Q_{21}}(J) &= -\gamma(J+1) \\
 Q_{11}(J) - Q_{P_{21}}(J) &= -\gamma J \\
 \frac{S_{R_{21}}(J) - Q_{11}(J)}{J+1} &= 4B'_1 + \gamma - 4D''_1 \left[(J+\frac{3}{2})(J+\frac{5}{2}) + (J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2}) \right] \\
 \frac{S_{R_{21}}(J) - Q_{11}(J+2)}{J+\frac{3}{2}} &= 4B''_1 + \gamma - 4D''_1 \left[(J+2)(J+3) + J(J+1) \right] \\
 \frac{S_{R_{21}}(J) - R_{Q_{21}}(J+1)}{J+1} &= 2B''_1 - (4D''_1 + a)(J+1)^2
 \end{aligned}$$



Relations de combinaison (suite)

$$\begin{aligned}
 \frac{R_{Q_{21}}(J) - Q_{11}(J)}{J+\frac{1}{2}} &= 2B' + \gamma - 4D' \left[(J+1)^2 + a(J-\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2}) \right] \\
 \frac{R_{Q_{21}}(J) - Q_{11}(J+1)}{J+1} &= 2B''_1 + \gamma - 4D''_1 (J+1)^2 + a(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2}) \\
 R_{Q_{21}}(J) - Q_{P_{21}}(J) &= +\frac{\gamma}{2} + 2B'(J+\frac{1}{2}) \\
 \frac{R_{Q_{21}}(J) - P_{11}(J)}{J} &= 4B' + \gamma - 4D' \left[(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2}) + (J-\frac{3}{2})(J-\frac{1}{2}) \right] \\
 \frac{Q_{11}(J) - P_{11}(J+1)}{J+1} &= 2B''_1 - (4D''_1 + a)(J+1)^2
 \end{aligned}$$

$$\left. \begin{array}{l} R_{22} \\ S_{R_{21}} \end{array} \right\} K_{2/1} \cdot \frac{2J+1}{2J+2} \{ (2J+1) \pm U [(2J+1)^2 - 2Y] \} e^{-B'(J+1)(J+2)\alpha}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_{R_{12}} \\ R_{11} \end{array} \right\} K_{2/1} \cdot \frac{2J+1}{2J+2} \{ (2J+1) \mp U [(2J+1)^2 + 2(Y-4)] \} e^{-B'(J+1)(J+2)\alpha}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_{22} \\ R_{Q_{21}} \end{array} \right\} K_{2/1} \cdot \frac{2J+1}{2J+2} \left\{ \frac{(2J+1)^2 - 2 \pm U [(2J+1)^3 - 8J - 2Y]}{J} \right\} e^{-B'J(J+1)\alpha}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_{Q_{12}} \\ Q_{11} \end{array} \right\} K_{2/1} \cdot \frac{2J+1}{2J+2} \left\{ \frac{(2J+1)^2 - 2 \mp U [(2J+1)^3 - 8J + 2Y - 8]}{J} \right\} e^{-B'J(J+1)\alpha}$$



$$\left. \begin{array}{l} P_{22} \\ Q_{P_{21}} \end{array} \right\} K_{2/1} \cdot \frac{2J+1}{2J} \{ (2J+1) \pm U [(2J+1)^2 + 2(Y-4)] \} e^{-B'J(J-1)\alpha}$$

$$\left. \begin{array}{l} O_{P_{12}} \\ P_{11} \end{array} \right\} K_{2/1} \cdot \frac{2J+1}{2J} \{ (2J+1) \mp U [(2J+1)^2 - 2Y] \} e^{-B'J(J-1)\alpha}$$

avec $J = J''$, $\alpha = \frac{hC}{kT}$, $Y = \frac{A}{B''}$

et $U = \sqrt{(2J+1)^2 + Y(Y-4)}$

Lorsque Y est grand ($Y > 5000$), les intensités relatives des branches sont représentées par la figure (3b).

TRANSITION ($\Omega = \frac{1}{2}$) - ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$

Les niveaux d'énergie d'un état ($\Omega = 1/2$) peuvent s'exprimer comme ceux d'un état ${}^2\Pi_{1/2}$ (figure (1)), avec toutefois un dédoublement (e-f) plus important.

Branches

Cette transition compte six branches, dont quatre ont même expression que celles d'une transition ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$, et deux branches Q, la règle de sélection $\Delta J = 0 ; \pm 1$ s'appliquant au cas (c) de HUND.

$$Q_{ef} (J) = \nu_0 \mp \frac{P'+P''}{4} + (B'-B'' \mp \frac{P'+P''}{2} \mp \frac{P'_J + P''_J}{2}) J$$

$$+ (B'-B'' \mp \frac{P'_J + P''_J}{4} - D' + D'') J^2$$

$$+ (\mp \frac{P'_J + P''_J}{2} - 2D' + 2D'') J^3 - (D'-D'') J^4$$

Aux relations de combinaison établies pour une transition ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$ s'ajoutent les relations impliquant les branches Q. Par exemple, en négligeant p'_J et p''_J ,

$$Q_{fe} (J) - Q_{ef} (J) = \frac{P'+P''}{2} + (p'+p'') J$$

$$R_{ee} (J) - Q_{ef} (J) = 2B' - \frac{P'}{2} + \frac{P''}{2} + (2B' + p'') J$$

Intensités des branches

L'article de KOPP et HOUGEN [32] relatif aux transitions $1/2 - 1/2$ donne les intensités relatives des branches, qui dépendent du "mélange" d'états. La détermination des moments de transition $\mu_{//}$ et μ_{\perp} caractérise le problème.

- II -

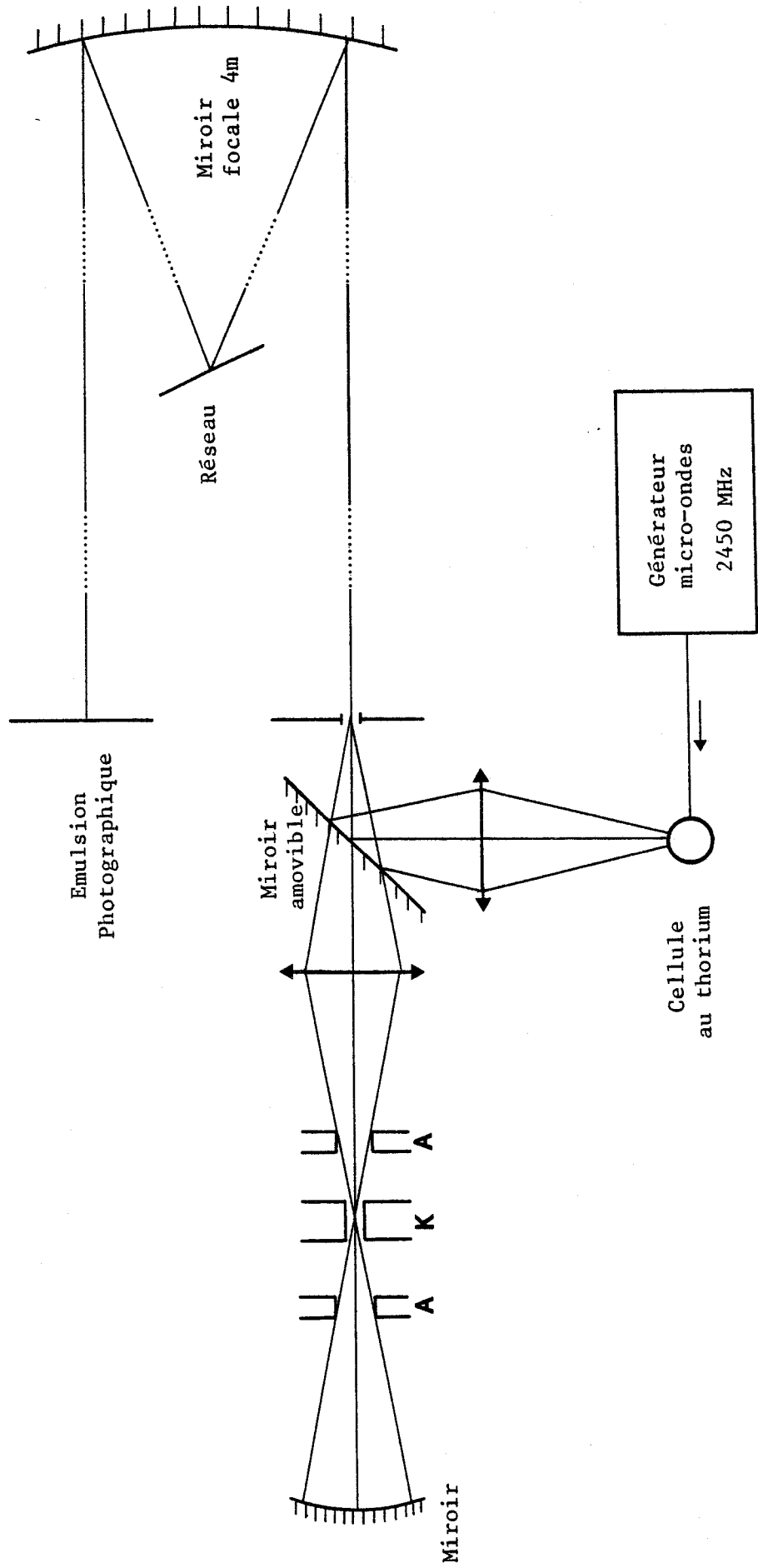
SPECTRE VISIBLE DE CuS

BU
LILLE

—

Figure 4 - Cathode creuse, schéma optique.

BU
LILLE



EMISSION EN CATHODE CREUSE

L'effet de cathode creuse fut découvert par PASCHEN [38] à la fin du siècle dernier, et étudié ensuite par SCHULER [39]. De nombreux types de lampes ont été décrits par différents auteurs [40][41], dont R. BACIS [42] qui a inventé le revêtement composite de la cathode, permettant de nouvelles utilisations.

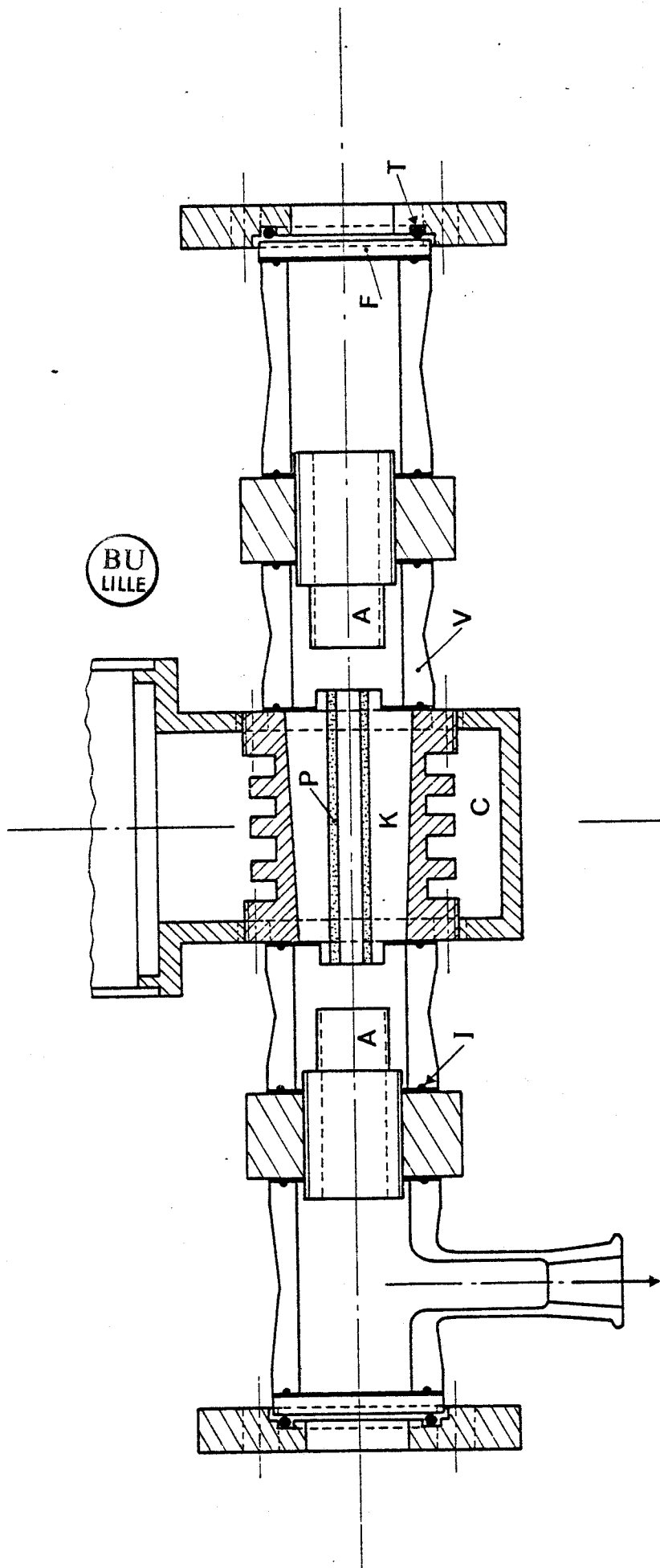
DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif utilisé au laboratoire (figure (4)) comprend une lampe à cathode creuse (ou de SCHULER) à double anode alimentée par un générateur de tension continue, un dispositif de refroidissement, un spectrographe à réseau, une cellule micro-ondes au thorium, un système de pompage à vide (pompe primaire à palettes plus pompe secondaire à diffusion), ainsi que des dispositifs annexes (mesures, remplissage de gaz...).

Lampe à cathode creuse à paroi composite (figure (5))

La lampe utilisée est à double anode, et refroidie à l'azote liquide. La cathode est constituée d'un cône de laiton dans lequel un mélange pulvérulent de cuivre et de sulfure de cuivre a été comprimé très fortement, à l'aide d'une presse hydraulique. Ce mélange doit devenir suffisamment compact pour permettre de forer un trou de quatre à six millimètres de diamètre, en prenant soin d'utiliser un outil très propre, ce qui limite le risque d'émission de spectres d'impuretés.

Cinq à sept tonnes de poussée étant nécessaires pour obtenir une paroi composite solide, la pièce de laiton se déforme sous la presse, et son usinage ne doit être fait qu'en dernière opération. La forme conique permet un bon contact thermique et électrique, la cathode étant serrée dans son logement quand la cuve contient de l'azote liquide.



- A : anode
- K : cathode
- F : fenêtre (silice)
- I : joint d'indium
- V : manchon de verre
- P : paroi composite
- M : manchon isolant électrique
- S : 4 tiges filetées de serrage
- C : cuve à azote liquide
- T : tore synthétique

Echelle : 2/3

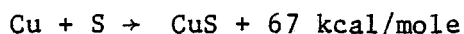
LAMPE A CATHODE CREUSE

Figure 5

Les joints I sont réalisés à partir de fil d'indium, et permettent l'étanchéité à basse température. Les joints toriques T sont destinés à absorber les différences de dilatation thermique entre les manchons de verre et les pièces de laiton.

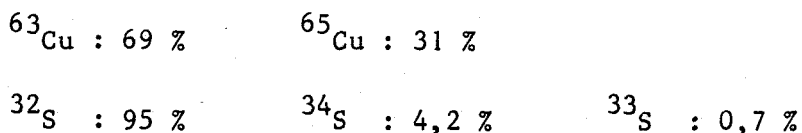
Les distances anode-cathode sont réglables et voisines de six millimètres. Afin de minimiser la consommation d'azote liquide, la cuve est entourée de laine de roche, et de polystyrène expansé.

Nous avons obtenu la poudre (Cu + CuS) à partir de fleur de soufre et de poudre de cuivre très fine dont la pureté est supérieure à 99,7 %. Après avoir mélangé au mieux les deux poudres, il suffit d'une petite flamme ou d'une pointe métallique rougie pour créer une réaction chimique très vive.



Nous avons ajouté un excédent de cuivre de vingt pour cent environ, par rapport aux proportions stoechiométriques. Le cuivre améliore la conduction de la paroi composite, ainsi que le fonctionnement de la lampe.

Les pourcentages isotopiques de ces produits naturels sont :



Spectrographe

Le spectrographe utilisé est à réseau, à montage "Littrow". Le réseau de dimension 220 x 110 mm possède 1200 traits par millimètre. Son angle de miroitement (blaze) est égal à 36°52'. Le miroir aluminé, de quarante centimètres de diamètre, a une distance focale de quatre mètres.

Dans le troisième ordre, la dispersion inverse est voisine de 0,5 Å/mm, et le pouvoir de résolution théorique est égal à 790 000.

Spectre de référence

Le spectre du thorium, exposé sur deux plages du film est la référence. Pour l'obtenir, nous avons utilisé une cellule micro-ondes vaporisant du thorium dans une ampoule de verre. La source ainsi constituée émet une lumière intense, et quelques secondes de pose sont suffisantes pour sensibiliser les films.

Nous avons repéré les positions relatives des raies obtenues à l'aide d'un comparateur à visée optique, avec une précision variant de trois microns, pour les raies les plus fines, à trente microns pour celles plus larges, sur-exposées, ou auto-absorbées du thorium.

Des clichés du spectre du thorium [43] et des tables très précises [44] des longueurs d'onde du thorium dans l'air (mesurées par des procédés interférométriques) permettent un étalonnage précis des films.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Avant chaque utilisation de la lampe, il est important de pomper toute l'installation sous vide secondaire (jusque 10^{-5} Torr) afin de la purifier par dégazage. Un étuvage léger ($\approx 80^{\circ}\text{C}$) simultané au pompage facilite le dégazage et permet d'accéder plus rapidement au vide limite.

Nous avons obtenu les spectres par excitation à l'argon, puis au néon, afin de pouvoir observer la totalité de chaque bande, car les raies atomiques du néon et de l'argon sont souvent larges, et masquent en partie le spectre de CuS. Le degré de pureté des gaz rares utilisés est supérieur à 99,995 %.

Afin de faciliter leur étude, nous avons tenté d'obtenir des spectres présentant un faible développement des branches. Nous avons donc refroidi la cathode à l'azote liquide, et limité le courant d'excitation à soixante milliampères. En conséquence, et malgré la grande sensibilité des films (Kodak 103 a0 et 103 aF), des temps de pose de plusieurs heures furent nécessaires.

La tension de fonctionnement anode-cathode est voisine de 350 volts. Pour une pression comprise entre 0,3 et 1 torr, il est possible d'obtenir un fonctionnement stable, à condition de maintenir constant

le refroidissement. En effet : les dilations engendrées par des variations thermiques sont susceptibles de créer des micro-fuites. En ce cas, l'aspect de la lumière émise change ; il apparaît une coloration violette (due, entre autres, à N_2 et O_2^+) très visible avec le néon dont l'émission est rouge-orange, moins avec l'argon car son émission est bleue. Il est alors impératif de recommencer la manipulation, après avoir purifié la lampe par dégazage et étuvage léger, et modifié le serrage des joints.

Remarque : Après une longue durée d'utilisation, le dépôt par condensation de sulfure de cuivre et de cuivre devient important sur la partie interne des manchons de verre. De petits arcs entre anodes et manchons peuvent alors se produire (ces derniers étant alors reliés à la cathode par la conductivité du dépôt), nuisant à une nette concentration de lumière dans le trou cathodique. La présence de ces arcs rend moins stable le fonctionnement de la lampe, et surtout, empêche la mesure du courant effectif de pulvérisation cathodique.

CLASSEMENT DES BANDES PHOTOGRAPHIÉES

Sélection des bandes

Les films obtenus couvrent entièrement la région comprise entre 3950 et 5500 Å.

Dans une première étape, nous avons recherché quelles sont les bandes pouvant être dues ou non à la molécule de sulfure de cuivre, à l'aide de tables répertoires de bandes caractéristiques [45].

Des bandes spectrales de CuO , Cu_2 et S_2 apparaissent sur les films. Ces bandes sont classées de façon très détaillée, ayant fait l'objet d'études et publications ; en outre, elles ne se superposent que partiellement aux spectres de CuS , et ne sont donc pas réellement gênantes. Les références concernant CuO ont déjà été citées ([1]...[15]). De nombreuses références d'articles relatifs à Cu_2 et S_2 sont données dans les tables de constantes de HERZBERG et HUBER [46] ([47] et [48] pour les deux plus récentes).

Les bandes du spectre de CuS visibles sur les films sont toutes dégradées vers le rouge, et présentent des têtes situées approximativement

SPECTRES DE CUS EN CATHODE CREUSE

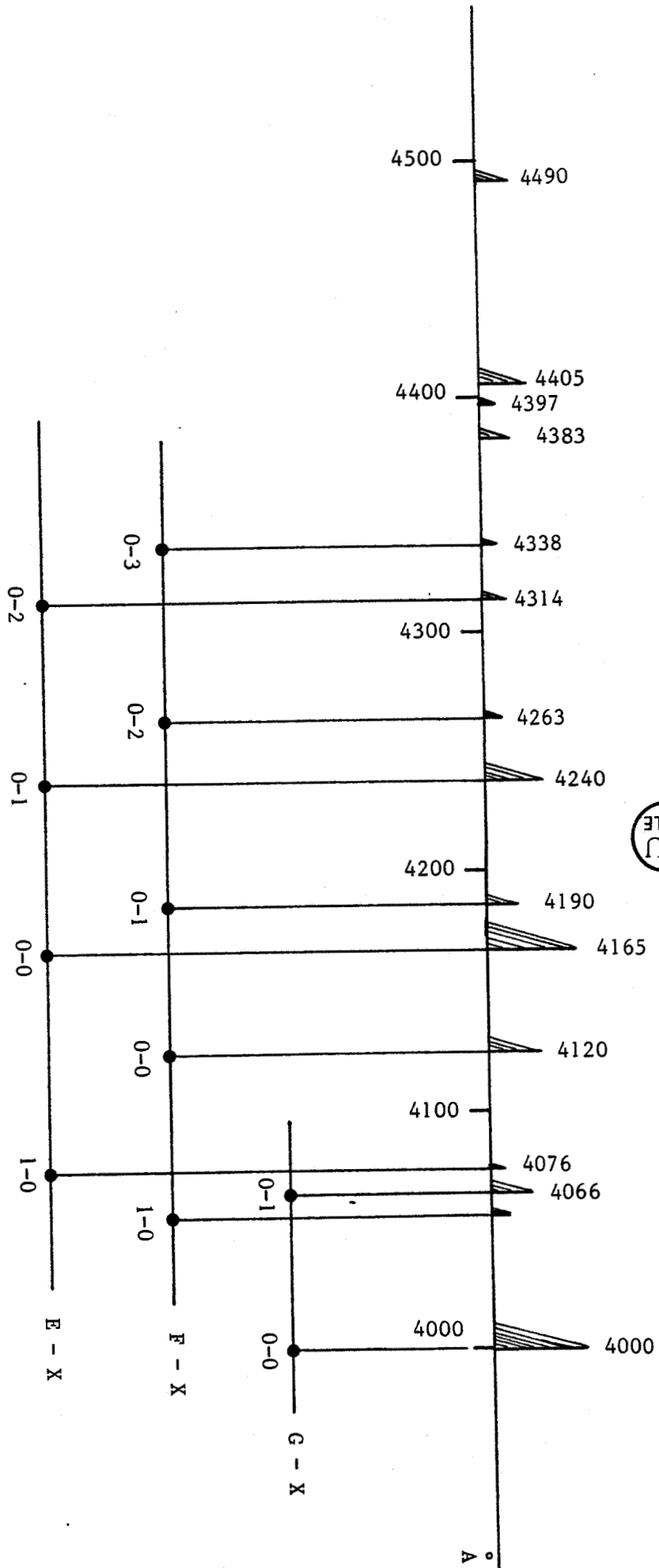


Figure 6 - Schéma de répartition des bandes

à 4000 Å, 4065 Å, 4120 Å, 4165 Å, 4240 Å, 4380 Å, et 4405 Å, pour les plus intenses. Sur la figure (6), les bandes attribuées à CuS sont représentées par un trait dont la longueur matérialise qualitativement leurs intensités relatives, ces dernières ayant été estimées en tenant compte des temps d'exposition, et de l'intensité du courant électrique d'excitation de la lampe.

Transitions électroniques

Les constantes vibrationnelles de l'état fondamental établies par M. BIRON (tableau (1)) permettent de dénombrer plusieurs transitions électroniques, dont les séquences et progressions sont peu développées (figure (6)). Pour chacun de ses systèmes, on peut observer la transition vibrationnelle 0-0 avec l'état fondamental $^2\Pi_1$, cette transition étant caractérisée par un déplacement isotopique assez faible. Les autres bandes ont des intensités plus faibles et leurs spectres souvent semblent flous sur les films, sauf les bandes 0-1 des transitions G-X et E-X, qui sont nettes. Les principales têtes de bandes relatives aux trois transitions qui seront étudiées dans les chapitres suivants sont regroupées dans le tableau (6).

Microdensitogrammes

Les agrandissements des films ne permettant pas aisément l'évaluation des intensités relatives des raies, nous avons effectué un enregistrement microdensitométrique de chaque bande susceptible d'être étudiée, en choisissant les clichés les plus nets, parmi tous ceux obtenus. Les figures (14), (15), (16), (17) et (28) en sont des réductions.

Tableau 6 - Spectres en cathode creuse - Nombres d'ondes de têtes observées ($^{63}\text{CuS} + ^{65}\text{CuS}$).

Transition électronique	Niveaux vibrationnels	Têtes	
		λ air (Å)	ν (cm^{-1})
$G-X$ $2\Pi_3 - 2\Pi_3$ $\frac{2}{2} \quad \frac{2}{2}$	0-0	3 999,34	23 997,06
	0-0 (*)	3 999,45	23 996,40
	0-1 (*)	4 065,98	24 587,33
	0-1	4 066,23	24 585,86
BU LILLE $F-X$ $\Omega = \frac{1}{2} - 2\Pi_1$ $\frac{1}{2}$	1-0	4 054,74	24 655,55
	1-0 (*)	4 055,03	24 653,69
	0-0	4 120,11	24 264,30
	1-1	4 123,19	24 246,20
	0-1 (*)	4 190,56	23 856,38
	0-1	4 190,93	23 854,35
	0-2 (*)	4 262,77	23 452,36
	0-2	4 263,49	23 448,39
$E-X$ $2\Pi_3 - 2\Pi_3$ $\frac{2}{2} \quad \frac{2}{2}$	0-0	4 166,47	23 994,38
	0-1 (*)	4 238,77	23 585,10
	0-1	4 239,10	23 583,29
	1-2	4 242,58	23 563,92
	0-2 (*)	4 312,91	23 179,68
	0-2	4 313,64	23 175,78

(*) : molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$.

EXCITATION LASER

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Principe (figure (?))

Un laser de puissance produit un faisceau intense, constitué de plusieurs raies fixes. Ce faisceau est absorbé par le colorant d'un second laser, accordable, qui émet un rayon lumineux cohérent et monomode, dont la longueur d'onde est variable continûment.

Ce rayon laser excite des molécules de sulfure de cuivre obtenues en phase gazeuse, dans une cellule. La fluorescence alors émise par ces molécules est concentrée, après dispersion ou non, sur un photomultiplicateur (P.M.), qui la convertit en un signal électrique. Ce signal (spectre) est amplifié, numérisé, puis mémorisé.

Le rayon laser est modulé avant de pénétrer dans la cellule source de CuS, afin de permettre une détection synchrone de la fluorescence, et donc de ne pas enregistrer la lueur émise par la réaction chimique.

Un interface relie les commandes et le contrôle du laser à colorant à un micro-ordinateur, ainsi qu'à un double système à disquettes, et à une machine imprimante.

Le spectre d'excitation de l'iode est enregistré en même temps que celui de CuS, et mémorisé sur la même disquette.

Cellule source de CuS

La source, de type BROIDA [49] permet de synthétiser par réaction chimique en phase gazeuse les molécules de CuS. Dans un creuset d'alumine, du cuivre liquide naturel et pur se vaporise dans un courant d'argon qui l'entraîne vers un brûleur diffusant du sulfure de carbone, avec lequel il réagit. La pression caractéristique de la réaction est comprise entre 3 et 5 torrs. La luminescence chimique, quoique

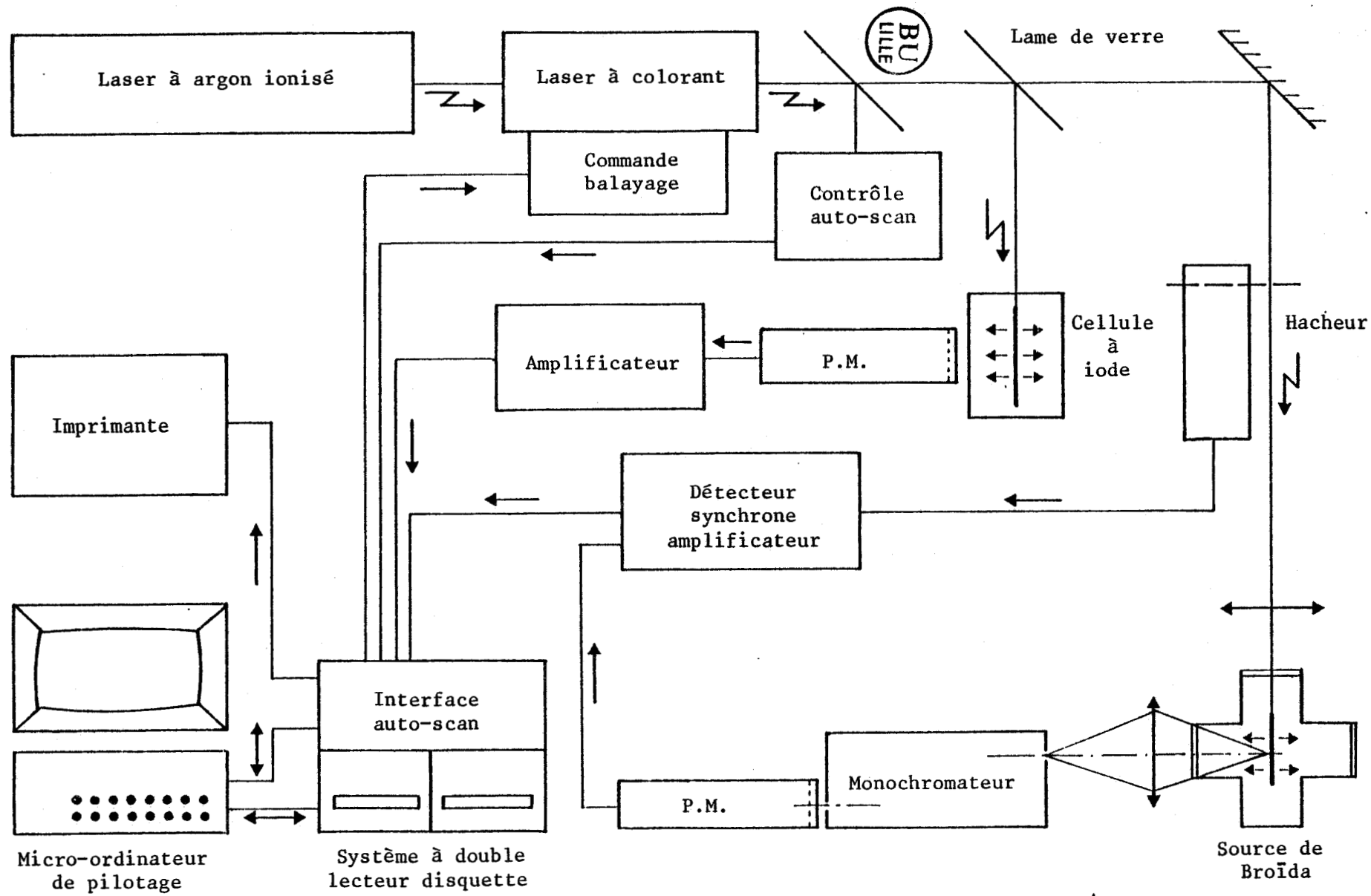


Figure 7 - Excitation Laser (Schéma d'ensemble)

faible, est alors observable à l'oeil nu.

Un thermocouple amovible indique, lorsqu'il est placé au lieu où se produit la réaction (et aussi la fluorescence), une température moyenne voisine de 200°C.

Laser de puissance

C'est un laser à argon CR-4 SG COHERENT délivrant une puissance optique nominale de quatre watts, pour un fonctionnement en toutes raies (visibles) selon le mode TEM₀₀. L'intensité maximale d'excitation est égale à 35 Ampères. Ce laser peut fonctionner en simple raie ; il délivre alors les raies suivantes de puissance nominale :

514,5 nm	—	1,70 W
501,7 nm	—	0,25 W
496,5 nm	—	0,50 W
488,0 nm	—	1,30 W
476,5 nm	—	0,50 W
472,7 nm	—	0,15 W
465,8 nm	—	0,10 W

Des raies extérieures à ce domaine spectral peuvent aussi être émises, sous réserve d'optiques spéciales.

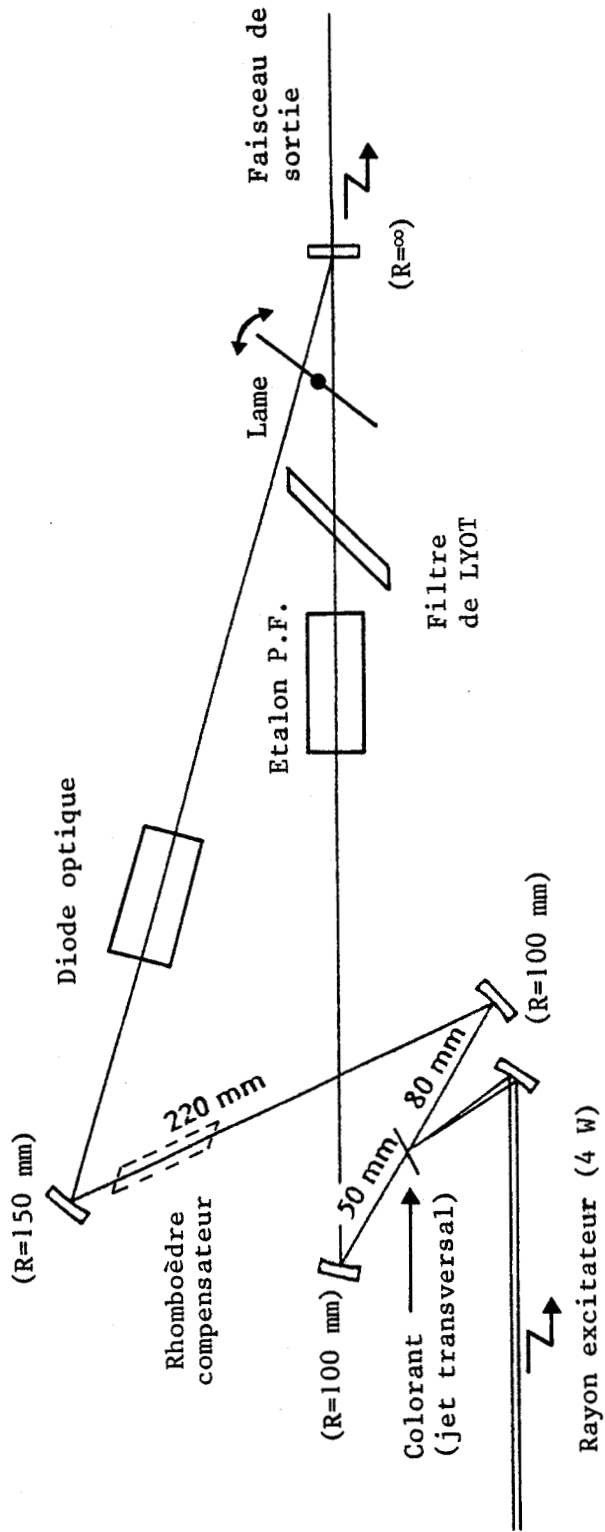
Laser accordable

C'est un laser à colorant, à onde progressive, modèle 699-29 COHERENT. Sa caractéristique essentielle est de délivrer une raie mono-mode visible, de haute finesse et de grande stabilité, dont la fréquence est variable continûment dans la bande d'émission du colorant. La largeur à mi-hauteur de cette raie est voisine de 5 MHz, et les oscillations en fréquence sont inférieures à 3 MHz. La puissance optique délivrée atteint 800 mW, selon le mode TEM₀₀, à environ 5800 Å, pour une excitation optique du laser à argon égale à 6 watts.

Le schéma optique de la cavité est représenté figure (8). A l'intérieur de cette cavité sont disposés cinq éléments optiques essen-



Figure 8 - Laser à Colorant
Schéma de la cavité optique



tiels :

- Une diode optique permettant de sélectionner le sens de parcours de l'onde, par polarisation rotatoire magnétique.

- Un étalon intra-cavité constitué de deux filtres PEROT-FABRY et permettant l'obtention d'un faisceau monomode.

- Un filtre de LYOT constitué de trois lames bi-réfringentes sous incidence de Brewster, qui détermine le choix de la fréquence de la raie, d'une extrémité à l'autre de la bande d'absorption du colorant.

- Une lame dont la rotation permet, par une faible variation du chemin optique de la cavité, de balayer continûment une étendue en fréquence inférieure à 1 cm^{-1} , avec une linéarité temporelle précise à 2 % près.

- Un rhomboèdre compensateur de l'astigmatisme engendré par la non-linéarité de la cavité.

La thèse d'Etat de B. COUILLAUD et A. DUCASSE [50] détaille le rôle de ces éléments, ainsi que les différents types de cavité des lasers continus à colorant.

colorants

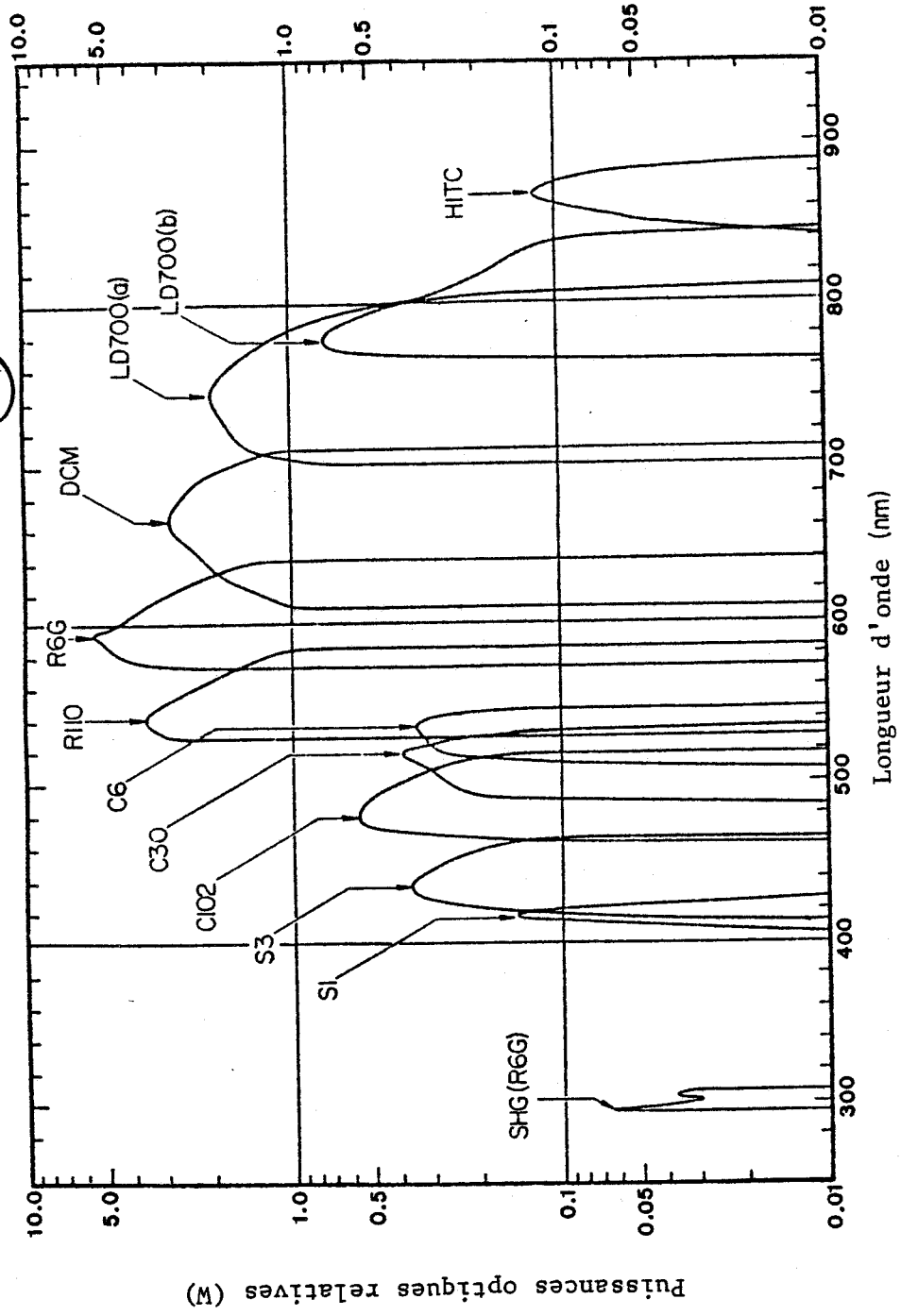
La figure (9) montre, d'après le constructeur, les puissances optiques relatives qu'il est possible d'obtenir avec une gamme de colorants couvrant entièrement le spectre visible. Il est nécessaire, pour cela, d'équiper le laser de jeux de miroirs diélectriques appropriés à chaque colorant.

Contrôle de la fréquence du laser à colorant

Une fraction de l'énergie du faisceau émis par le laser est prélevée pour mesurer sa fréquence.

Figure 9 - Colorants

Courbes de réponse du laser



Une détermination approchée est effectuée à l'aide de deux barreaux thermostatés de quartz de longueurs différentes (différence : 4 mm), qui engendrent des polarisations rotatoires différant d'un angle compris entre 0 et 180° pour le domaine du visible (figure (10a)).

Les faisceaux issus des quartz sont analysés à l'aide d'un polariseur tournant à vitesse constante. Les signaux recueillis sur les détecteurs présentent un décalage temporel fonction de l'indice des quartz, et donc de la fréquence du rayon laser. Ce dispositif détermine la fréquence du faisceau avec une précision égale à 10^{-4} .

La détermination fine de la fréquence est obtenue dans cet intervalle à l'aide d'un second dispositif appelé vernier étalon (figure (10b)). Il est constitué de deux filtres Pérot-Fabry, produisant des anneaux d'ordres élevés, très différents pour chacun.

Une rotation de la lame intra-cavité du laser (qui revient ensuite à sa position initiale) produit un balayage en fréquence de 15 GHz de la raie, ce qui engendre un défilement d'anneaux en sortie des P.F. Les détecteurs reçoivent alors deux signaux lumineux de périodes respectives voisines de 6,5 et 6,8 GHz, soit une différence de 5 %. Les maximums des deux signaux sont donc en coïncidence toutes les 20 périodes pour l'un, et toutes les 19 périodes pour l'autre, soit tous les 150 GHz, réalisant ainsi une sorte de vernier au vingtième.

L'ordre du premier anneau étant connu grâce au système à quartz, pour chaque P.F., la position relative des maximums des signaux permet une mesure affinée de la fréquence avec une précision théorique égale à 10^{-7} .

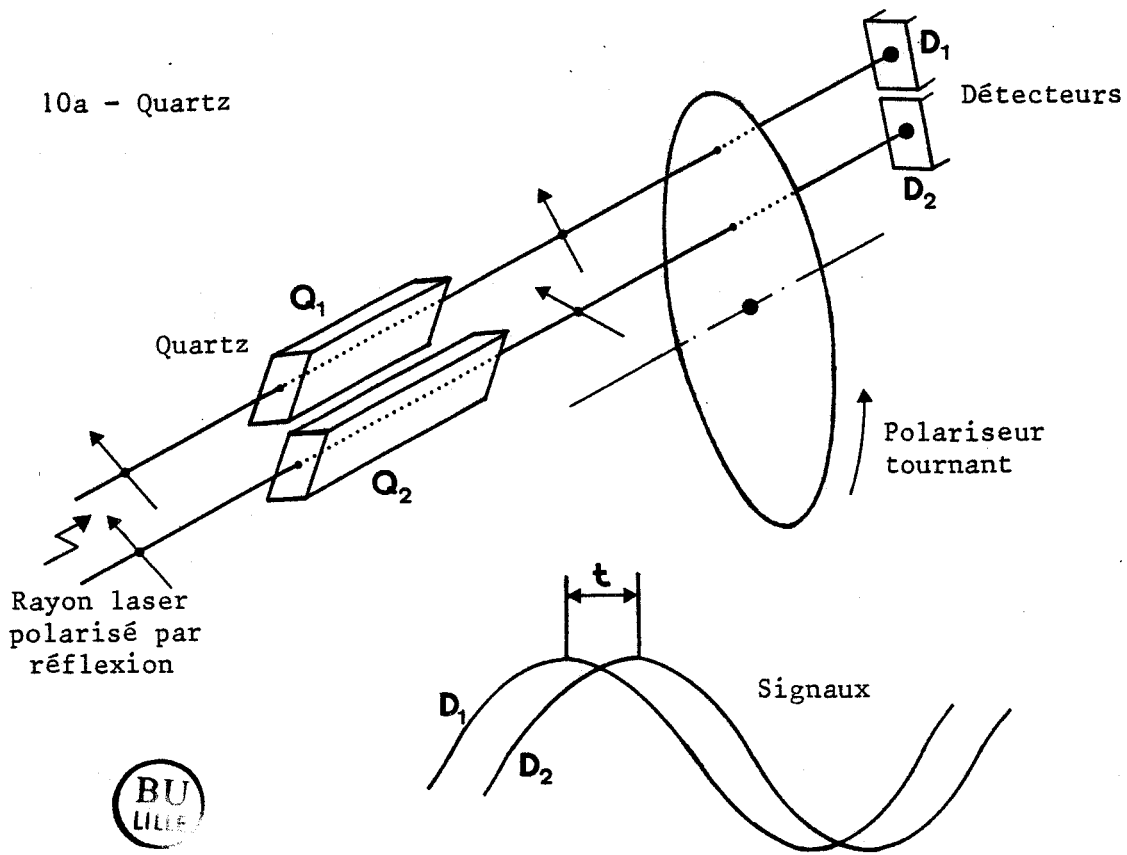
Pilotage et enregistrements

Le contrôle et les commandes du laser à colorant sont reliés à un micro-ordinateur APPLE II par un système interface Auto-scan COHERENT.

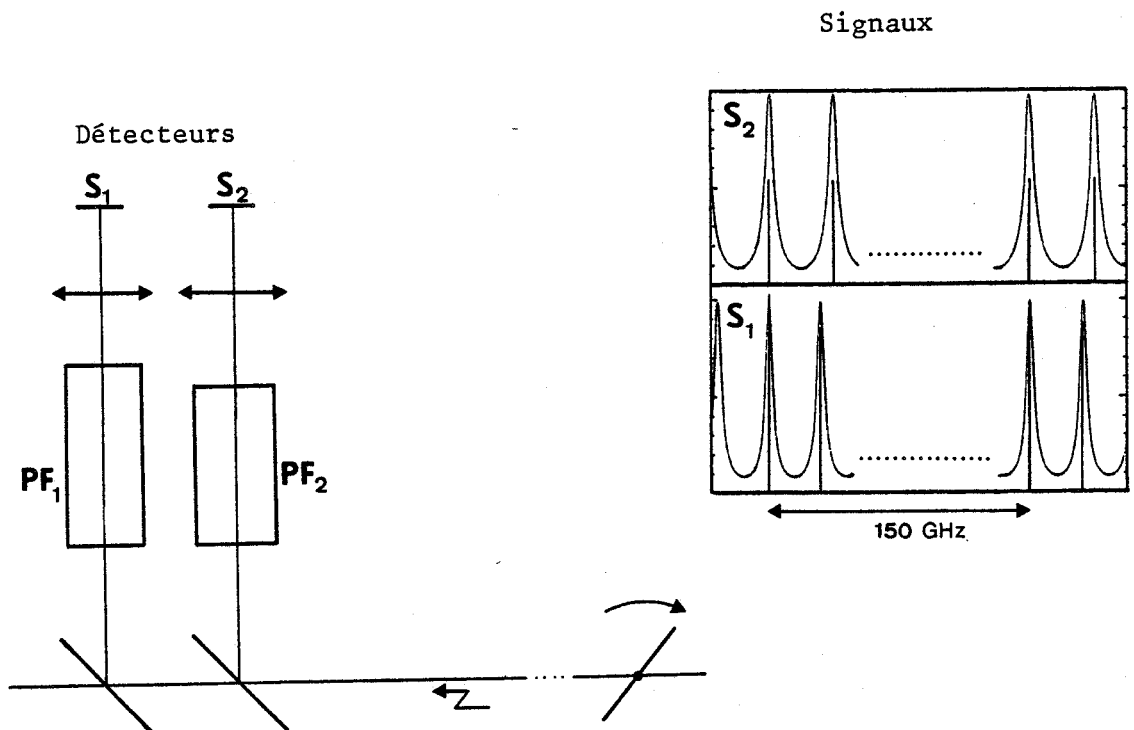
Lorsque les réglages optiques et électroniques sont optimisés, un programme mixte assembleur et basic permet le choix de diverses fonctions dont les plus importantes sont :

Figures 10 - Contrôle de fréquence optique.

10a - Quartz



10b - Vernier étalon



- La lecture de la fréquence (cm^{-1}) de la raie, ou sa longueur d'onde (dans l'air ou le vide).
- Le positionnement en fréquence du laser, à $0,005 \text{ cm}^{-1}$ près, pour un étalonnage correct des constantes du programme.
- Le balayage automatique et linéaire d'une bande de fréquence allant de 1 cm^{-1} à plusieurs dizaines de cm^{-1} , selon la place disponible en mémoire, par sections de 10 GHz, avec contrôle et correction éventuelle de fréquence de la raie laser entre chaque section.
- L'enregistrement simultané (stockable sur disquette) de un à trois signaux (spectres) sous forme numérique, et la visualisation sur écran ou l'impression des points de mesure (figures (11)).
- La détermination fine de la fréquence d'un extrémum d'enregistrement par un calcul de moindres carrés portant sur les points de mesure adjacents à cet extrémum ; le profil d'une raie est ainsi pris en compte lors de la mesure de la fréquence de son sommet.

Spectre de référence et précision des mesures

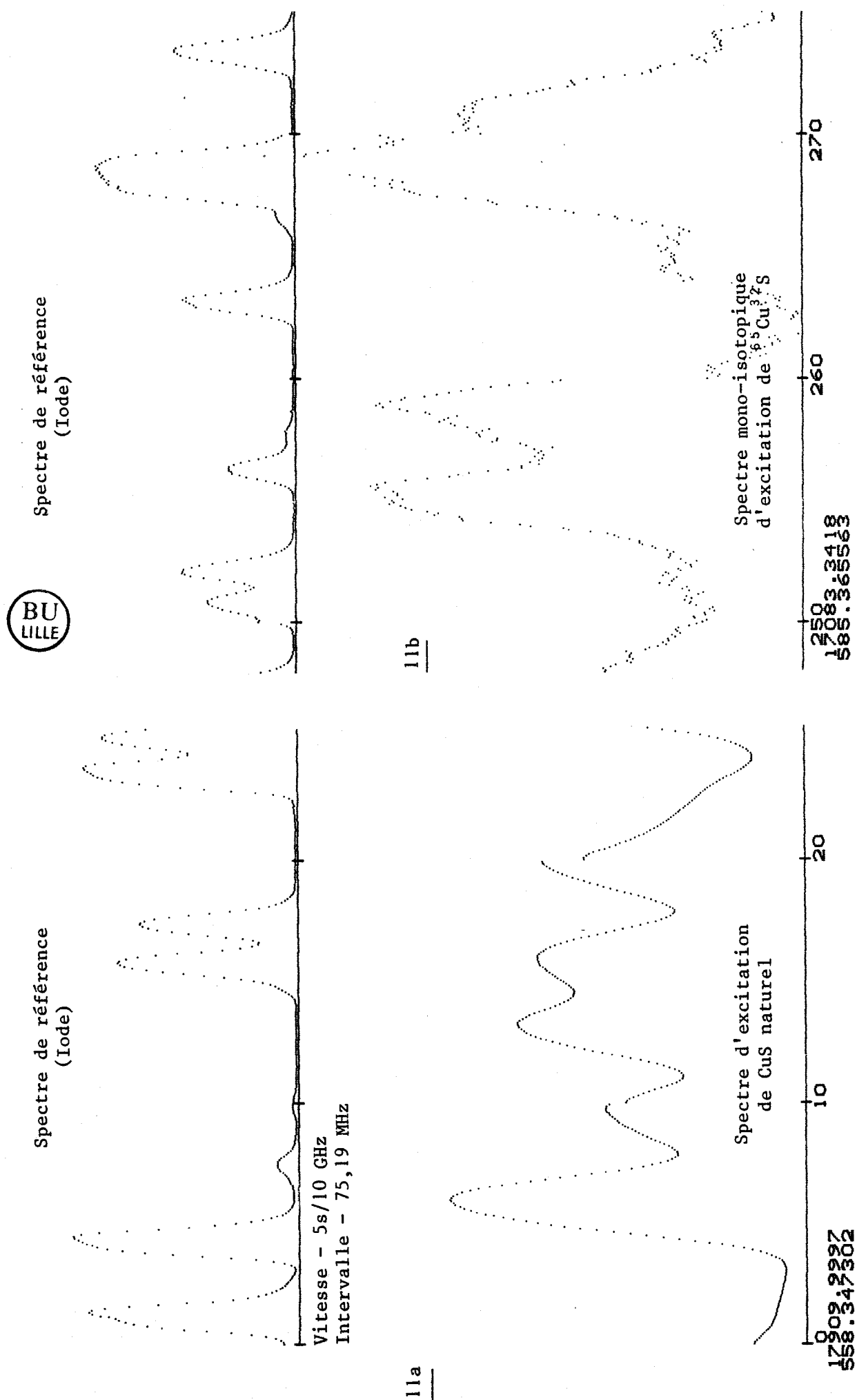
Bien que le système de contrôle de fréquence soit fidèle et précis, nous avons enregistré le spectre de l'iode simultanément à celui de CuS, afin de nous affranchir d'éventuels écarts de mesure (défauts de raccordement des sections). Chaque section de 10 GHz comptant en général au moins une raie de l'iode, nous avons pu contrôler les raccordements sur les bandes étudiées, et effectuer quelques corrections, à l'aide de l'atlas du spectre de l'iode de GERSTENKORN et LUC [51] .

Lorsque les raies ne sont pas superposées, la précision absolue de leur mesure est ainsi inférieure à $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

Monochromateur

C'est un monochromateur T.H.R. JOBIN-YVON à montage Czerny-Turner de 1,5 m de focale, équipé de fentes courbes de Fastie. Son

Figures 11 - Aspect des enregistrements par excitation laser (échantillons de spectres).



réseau holographique de dimensions 80 x 110 mm, a 2400 traits par mm. Pour un montage en double passage, le pouvoir de résolution est égal à 300 000, et la dispersion inverse est égale à 1,3 Å/mm.

SPECTRE D'EXCITATION DE CUS NATUREL

Spectre global

Nous avons enregistré le spectre d'excitation (sans le monochromateur) du système vert de CuS précédemment étudié par M. BIRON [19] .

Pour cela, nous avons utilisé deux colorants : la rhodamine 6G, et la rhodamine 110 (figure (9)). La fréquence d'absorption de ses colorants est sensible au pH de la solution alcoolisée qui les dissout [52], ce qui a permis, par adjonction de quelques gouttes d'acide (HCl) ou de base (NaOH) de déplacer les bandes d'absorption d'environ 200 cm^{-1} de leur position normale, vers le rouge ou le bleu, respectivement.

Ainsi, le spectre de CuS a été enregistré de $17\ 000$ à $18\ 300 \text{ cm}^{-1}$. Toutes les mesures, numérisées point par point, sont espacées de $75,19 \text{ MHz}$ (figure (11)), et la vitesse de balayage de la raie laser est égale à 5 s par section de 10 GHz . Cette vitesse est suffisamment lente pour atteindre la résolution de la source de CuS ; la bonne définition du spectre de l'iode à température ambiante le montre ($1\ 000\ 000$ est la résolution maximale possible avec le laser).

La figure (12) situe la position relative des bandes observées dans la zone d'investigations. Sur cette figure sont indiquées quelques fréquences des têtes de bande les plus violettes, tous les dégradés étant orientés vers le rouge. L'analyse vibrationnelle de M. BIRON semble en premier examen bien vérifiée par la position relative des bandes.

On peut remarquer, sur la figure (11), des défauts de raccordement entre les sections de 10 GHz . Ils sont dus essentiellement à des variations de puissance du laser, le raccordement en fréquence s'effectuant à $0,005 \text{ cm}^{-1}$ près. Les réglages optiques des lasers ont été optimisés à cause du manque de puissance du laser à Argon (4 Watts au maximum), ce qui les rend sensibles aux perturbations extérieures. De plus, la faible puissance du laser à colorant (300 mW avec la rhoda-

Figure 12 - Bandes de CuS observées par excitation laser.

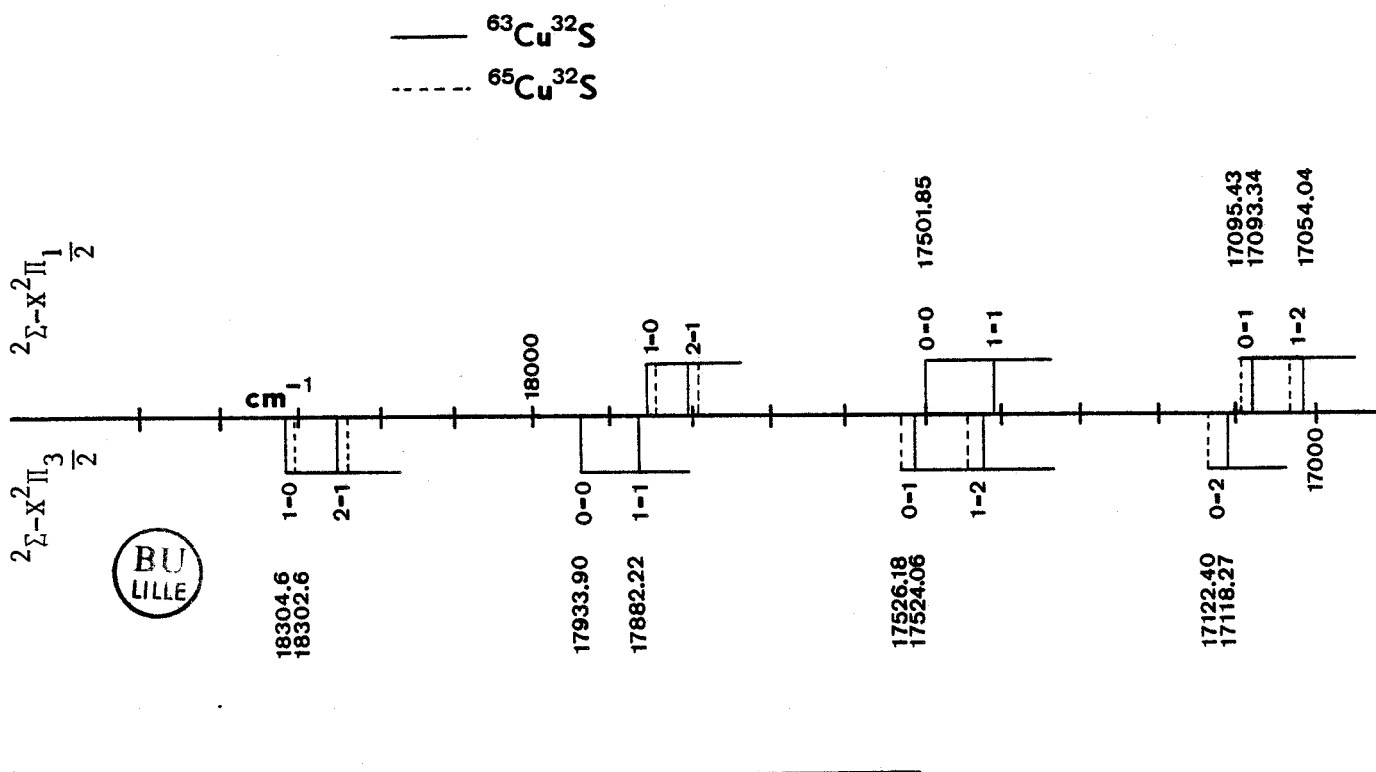
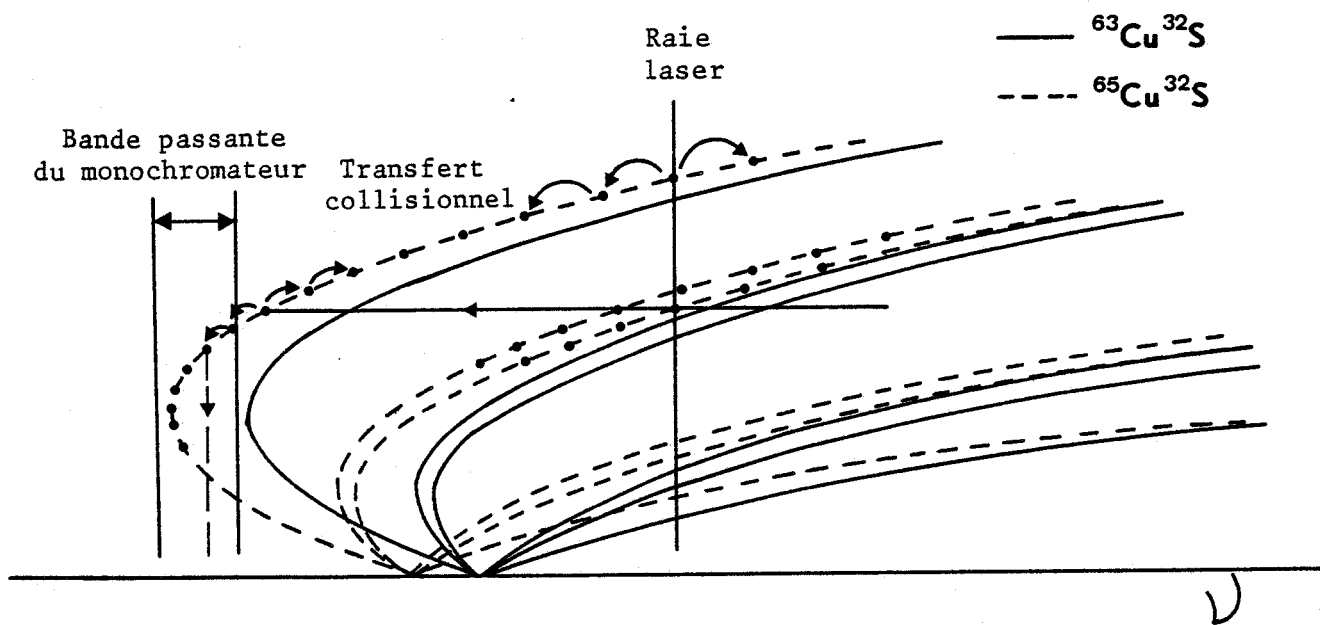


Figure 13 - Enregistrement sélectif par fenêtre spectrale.



mine 6G et 250 mW avec la rhodamine 110) n'est pas favorable à un fonctionnement très stable, et rend délicates les opérations de réglages.

Spectre mono-isotopique de $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$

Chaque bande du spectre global comptant douze branches, les superpositions des raies sont nombreuses, et des erreurs d'analyse peuvent en résulter.

Afin d'y remédier, nous avons enregistré des spectres mono-isotopiques, divisant ainsi par deux le nombre de branches par bande. Pour cela, à l'aide d'un monochromateur T.H.R. JOBIN & YVON, nous avons réalisé une fenêtre spectrale positionnée sur les raies voisines de la tête à $17\,526,18\text{ cm}^{-1}$ de la bande (0-1) de la transition $^2\Sigma - ^2\Pi_{3/2}$ due à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ (figure (12)). Les fentes du monochromateur sont larges, et réglées pour que sa bande passante soit égale à $2,0\text{ cm}^{-1}$. La fenêtre spectrale comprend la tête à $17\,526,18\text{ cm}^{-1}$ déjà citée, et le maximum possible de raies adjacentes appartenant à la même branche, sans cependant inclure la tête à $17\,524,06\text{ cm}^{-1}$ de la bande (0-1) (transition $^2\Sigma - ^2\Pi_{3/2}$) due à la molécule principale (figure (13)).

Le laser balayant linéairement en fréquence hors de la fenêtre spectrale, nous avons obtenu le spectre de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ seule, la fluorescence de la molécule la plus abondante $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$ ne se situant jamais dans cette zone. Grâce aux transferts collisionnels d'énergie, chaque peuplement d'un niveau rotationnel du niveau $v = 0$ de l'état $^2\Sigma$ engendre un peuplement de nombreux niveaux adjacents, dont quelques uns donnent lieu à une fluorescence comprise dans la fenêtre spectrale. Ainsi, chaque passage de la raie laser à la fréquence d'une raie des bandes 0-0, 0-1 et 0-2 de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ engendre un signal reçu par le photomultiplicateur (pour les deux sous-systèmes à la fois) ; il en résulte une sélection spectrale (figure (13)).

La figure (11b) montre l'aspect des enregistrements mono-isotopiques. Bien que ces enregistrements présentent un taux de bruit notable, la mesure des maximums des raies est fiable, grâce au programme précédemment cité.

On remarque que cette méthode d'investigations a aussi un autre intérêt ; elle atténue très fortement sur les enregistrements les

bandes dont le niveau vibrationnel supérieur est caractérisé par v' différent de zéro, facilitant l'observation des raies des dégradés des bandes 0-0 et 0-1.

Réalisation de la fenêtre spectrale

La réalisation de la fenêtre spectrale nécessite en premier le calcul de la largeur des fentes correspondant à la bande passante $\Delta\lambda$ voulue. La dispersion angulaire du monochromateur est donnée par :

$$\frac{di'}{d\lambda} = \frac{n k}{\cos i'}$$

où k est l'ordre spectral, n le nombre de traits par unité de longueur, et i' l'angle de réflexion du réseau. Si f est la distance focale des miroirs, la largeur des fentes est égale à :

$$a = \frac{n k f \Delta\lambda}{\cos i'}$$

où $\cos i' / nkf$ exprime la dispersion inverse donnée par le constructeur.

Le positionnement en fréquence du monochromateur s'obtient en donnant successivement à la raie laser les fréquences des têtes des branches 0-1 concernées, l'une devant être incluse dans la bande passante, et l'autre non.

On notera qu'une fenêtre spectrale de largeur supérieure conviendrait, théoriquement, mais elle augmenterait le taux du bruit du signal, comprenant alors une zone de fréquence supplémentaire hors bande, vers le violet.

Autre spectre mono-isotopique

Une autre sélection spectrale est envisageable. Une fenêtre spectrale positionnée sur la tête à $18\,304,6\text{ cm}^{-1}$ de la bande (1-0) de la transition ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$ (figure (12)) permettrait en effet l'enregistrement du spectre (seul) de la molécule principale, en privilégiant les bandes de niveau supérieur $v' = 1$.

Toutefois, la sélection mono-isotopique du spectre de $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$ est d'un intérêt moindre, car il est le principal constituant du spectre global.

TRAITEMENT INFORMATIQUE DES DONNEES

Pour analyser les bandes spectrales de CuS, nous avons utilisé trois programmes effectuant des calculs selon la méthode des moindres carrés. Le traitement numérique a été effectué avec un ordinateur MINI 6 CII.

PROGRAMME REFERENCE

Ce programme calcule les fréquences et les longueurs d'onde des raies de CuS à partir des relevés des positions relatives des raies effectués au comparateur optique, et des longueurs d'onde de référence du thorium. Il recherche dans une première étape une relation mathématique quasi-linéaire entre les positions et les longueurs d'onde des raies du thorium, en éliminant les données trop éloignées de l'ajustement mathématique ainsi obtenu. Ensuite, le programme calcule les fréquences et les longueurs d'onde des raies de CuS, connaissant leurs positions.

Les valeurs de référence obtenues pour l'analyse de CuS s'écartent en majorité de moins de $0,03 \text{ cm}^{-1}$ de l'ajustement, les autres étant éliminées.

PROGRAMME POLYNOMIAL

C'est un programme qui établit un ajustement, pour un jeu de données $(y_i ; J_i)$, de la forme :

$$y = \sum_{n=0}^N a_n J^n \quad 0 \leq N \leq 5$$

ainsi que les écarts standards relatifs aux a_n , et leur matrice de corrélation. Il convient pour débiter l'analyse d'une branche.

PROGRAMME PARA

Ce programme que nous avons élaboré en langage FORTRAN, et pour l'étude de CuS, calcule les paramètres intervenant dans les équations des

branches. Les raies appartenant à plusieurs branches peuvent être introduites simultanément dans le même jeu de données. Les équations de ces branches étant introduites sous forme numérique dans les données, celles-ci peuvent provenir de transitions différentes, entre états vibroniques de natures quelconques.

PARA permet de tester les numérotages des branches, et de vérifier les hypothèses sur la nature des transitions. Il est possible de fixer à des valeurs arbitraires un nombre quelconque des paramètres, et de calculer les autres en conséquence.

PARA évalue les écarts standards relatifs aux paramètres ajustés, ainsi que la matrice de corrélation de ces derniers, les mesures étant supposées d'égale précision [53] (pondération égale à 0 ou 1).

Principe

L'équation la plus générale d'une branche est de la forme :

$$v_i(J) = \sum_k \sum_l \chi_k \cdot A_{i,k,l} \cdot J^l$$

où J est le nombre quantique de rotation, χ_k un paramètre, A_{ikl} un coefficient.

i est un numéro d'ordre de branche.

k est un numéro d'ordre de paramètre.

l est la puissance de J correspondante.

Soit $v_{mi}(J)$ la fréquence mesurée de la raie J de la branche i. Il faut :

$$\sum_i \sum_{J=J_{\min}(i)}^{J=J_{\max}(i)} [v_i(J) - v_{mi}(J)]^2 \quad \text{minimum}$$

$$d \left\{ \sum_i \sum_J [v_i(J) - v_{mi}(J)]^2 \right\} = 0$$

Conception du programme

On veut pouvoir faire varier NPI (nombre paramètres inconnus) paramètres parmi les NP paramètres au total. Les paramètres de 1 à NPI seront calculés par la méthode de moindres carrés, et les autres, de NPI+1

à NP seront fixés. NB est le nombre de branches. La condition différentielle précédente devient :

$$\frac{d}{dX_m} \left\{ \sum_{i=1}^{NB} \sum_{J_{\min}(i)}^{J_{\max}(i)} \left[\sum_{k=1}^{NP} (\chi_k \cdot \sum_{\ell} A_{ik\ell} \cdot J^{\ell}) - v_{mi}(J) \right]^2 \right\} = 0 \leftarrow \text{NPI équ.}$$

$$\sum_{i=1}^{NB} \sum_{J_{\min}(i)}^{J_{\max}(i)} \left\{ 2 \frac{d}{dX_m} \left[\sum_{k=1}^{NP} \chi_k \left(\sum_{\ell} A_{ik\ell} J^{\ell} \right) - v_{mi}(J) \right] \right\} \cdot \left\{ \sum_{k=1}^{NP} (\chi_k \cdot \sum_{\ell} A_{ik\ell} J^{\ell}) - v_{mi}(J) \right\} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{NB} \sum_{J_{\min}(i)}^{J_{\max}(i)} \left\{ \sum_{\ell} (A_{im\ell} J^{\ell}) \cdot \sum_{k=1}^{NP} \left[\chi_k \cdot \sum_{\ell} (A_{ik\ell} J^{\ell}) - v_{mi}(J) \right] \right\} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{NB} \sum_{J(i)} \left[\sum_{\ell} (A_{im\ell} \cdot J^{\ell}) \cdot \left\{ \sum_{k=1}^{NPI} \left[\chi_k \sum_{\ell} (A_{ik\ell} J^{\ell}) \right] \right\} \right] =$$



$$\sum_{i=1}^{NB} \sum_{J(i)} \left\{ \sum_{\ell} (A_{im\ell} \cdot J^{\ell}) \cdot \left[NP v_{mi}(J) - \sum_{k=NPI+1}^{NP} \chi_k \sum_{\ell} (A_{ik\ell} J^{\ell}) \right] \right\}$$

où le second membre est une constante = COL(m)

$$\sum_{k=1}^{NPI} \chi_k \cdot \sum_{i=1}^{NB} \sum_{J_{\min}(i)}^{J_{\max}(i)} \left[\sum_{\ell} (A_{im\ell} J^{\ell}) \cdot \sum_{\ell} (A_{ik\ell} J^{\ell}) \right] = \text{COL}(m)$$

Terme constant

Le problème est donc ramené à la résolution d'un système linéaire à NPI lignes dont l'indice est m, et à NPI variables indicées par k.

$$m \left\{ \begin{matrix} k \\ \underline{M} \end{matrix} \right\} = \begin{matrix} l \\ \underline{C} \end{matrix} \right\} m$$

Subroutines de résolution

Le programme PARA appelle deux subroutines de résolution mathématique. L'une résout le système linéaire, en double précision, et la

seconde inverse des matrices, conduisant ainsi à la matrice de corrélation et aux écarts standards sur les paramètres estimés.

Remarques : Le programme PARA ne permet pas l'analyse de spectres perturbés, car son utilisation ne peut être envisagée que si les équations des branches sont définies. Si les bandes de CuS étudiées avaient présenté des perturbations locales, nous aurions utilisé un autre programme, qui réalise un affinement convergent sur les niveaux d'énergie des états vibroniques. Cet autre programme, toutefois, ne permet pas de traiter simultanément un aussi grand nombre de données que PARA, et nécessite des temps de calcul plus longs.

- III -

TRANSITION

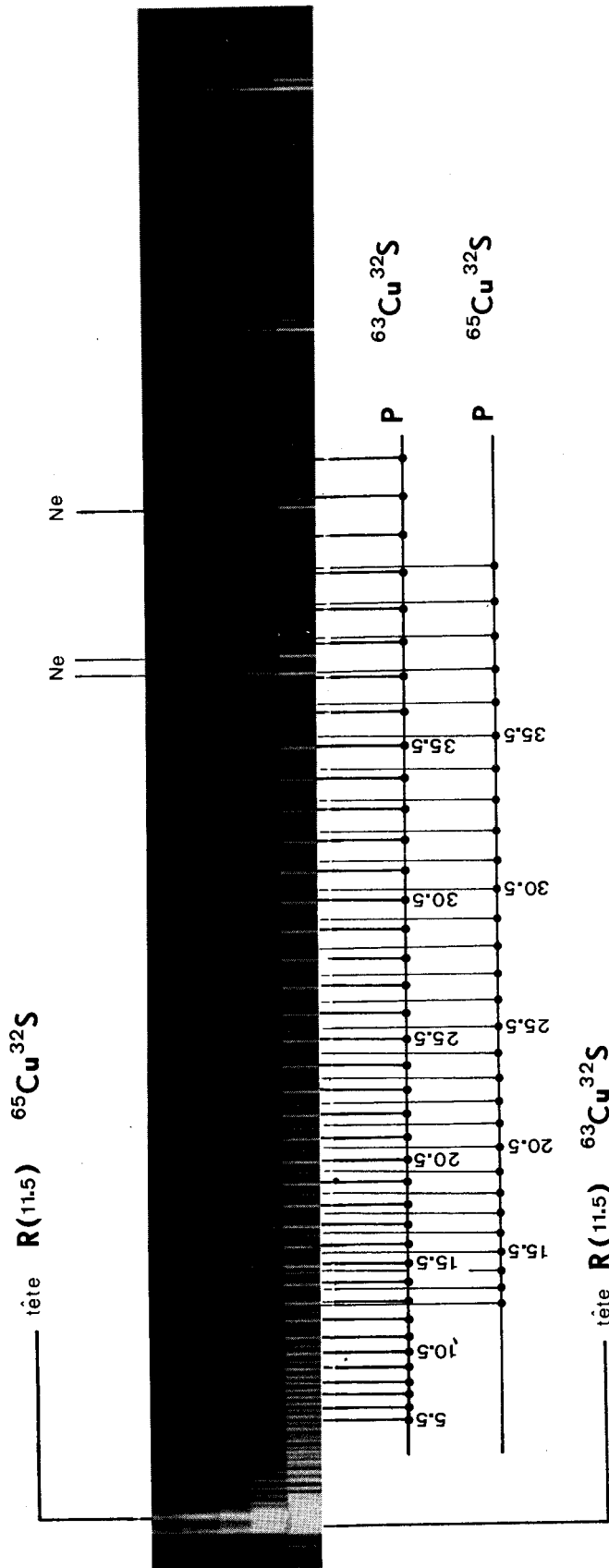


$$\frac{G^2 \pi_3}{2} - X^2 \pi_3 \frac{2}{2}$$

—



Film 1



Transition $G^2\Pi_{3/2} (v'=0) \longrightarrow X^2\Pi_{3/2} (v''=0)$

BANDE 4000 Å

Film 1

NATURE DE LA TRANSITION

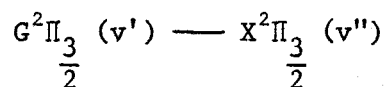
Cette bande présente deux têtes nettes, situées à l'extrémité violette du spectre, et de fréquences $24\,996,315\text{ cm}^{-1}$ et $24\,997,220\text{ cm}^{-1}$. L'enregistrement microdensitométrique (figure (14)) permet de visualiser quatre branches.

La nature ${}^2\Pi_i$ de l'état fondamental, et l'absence de branche d'allure "Q" conduisent à envisager une transition du type $\Delta\Lambda = 0$, soit ${}^2\Pi - X^2\Pi_i$ (figure (1)).

Le dégradé de la bande étant orienté vers le rouge, la différence $B'-B''$ des constantes de rotation est négative, et par conséquent, les deux branches présentant une tête sont de nature R alors que les deux branches dégradées vers le rouge sont des branches P.

Ces deux branches P n'ont pas la même intensité. En accord avec les pourcentages isotopiques du cuivre la branche la plus intense est due à la molécule ${}^{63}\text{Cu}{}^{32}\text{S}$, et l'autre à la molécule ${}^{65}\text{Cu}{}^{32}\text{S}$.

Aucun dédoublement Λ n'apparaissant sur ces branches, sauf peut être à l'extrémité du dégradé, la transition ne peut être caractérisée par $(\Omega' = 1/2) - (\Omega'' = 1/2)$, car elle ferait inmanquablement apparaître un dédoublement Λ important, et linéaire en fonction du nombre quantique de rotation J , ainsi que le montre la relation $P_{ff}(J) - P_{ee}(J)$ du tableau (2). La règle de sélection $\Delta\Sigma = 0$ applicable au cas (a) de HUND [25] impose l'égalité de Ω' et Ω'' . En affectant la lettre G à l'état supérieur, nous pouvons donc écrire pour cette transition :



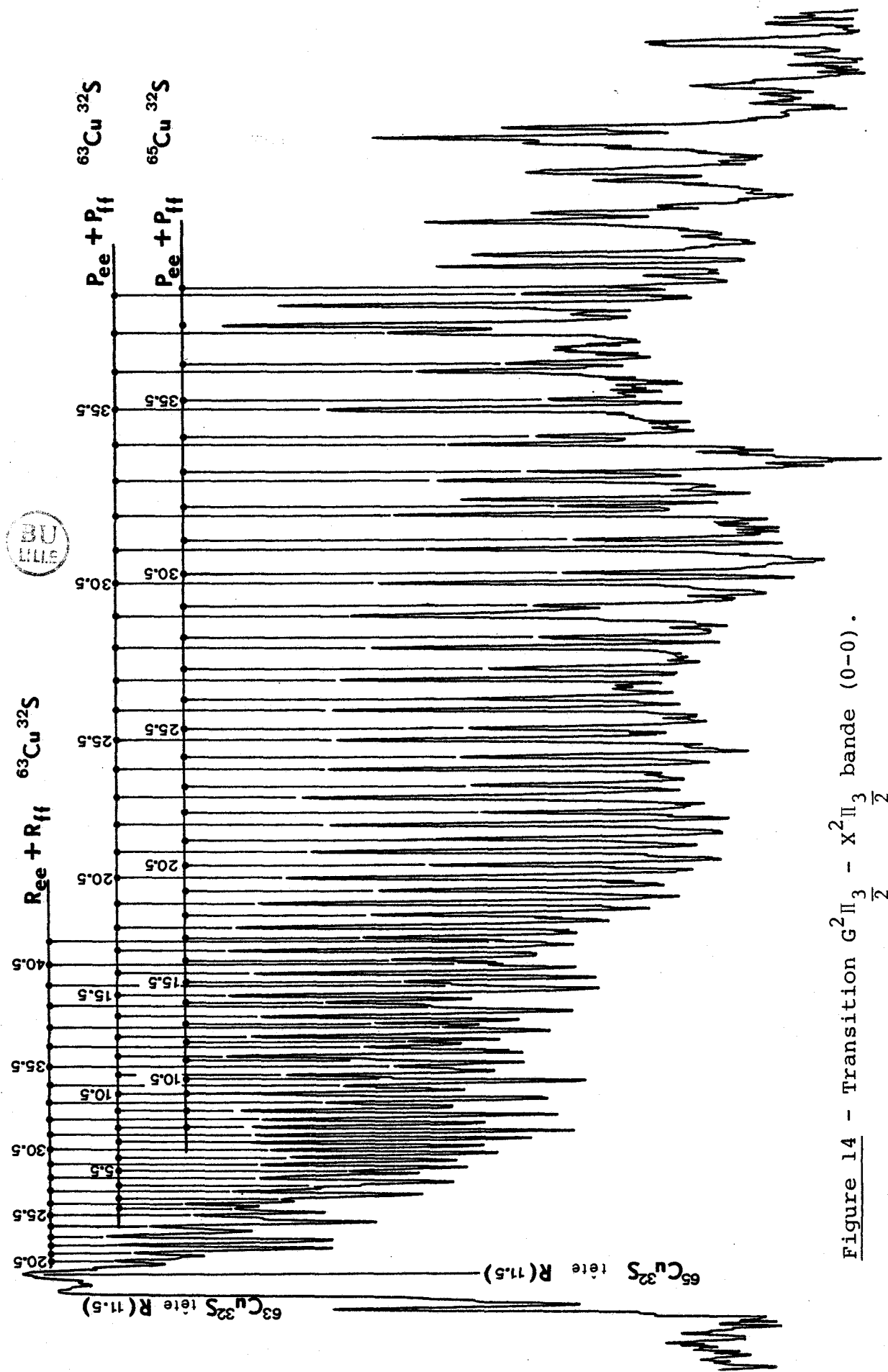


Figure 14 - Transition $G^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ bande (0-0).

CLASSEMENTS ET NUMEROTAGES

Attribution isotopique des têtes

Elle s'obtient par la recherche numérique d'un ajustement de la forme :

$$\nu = \nu_0 + a J + b J^2$$

pour chaque branche P, et selon un numérotage arbitraire des raies.

On démontre [19] que le coefficient b et la fréquence de tête de la branche R (associée à la même parabole en vertu des relations en m du tableau (3)) ainsi calculés sont indépendants du numérotage choisi. Par conséquent, la tête R de fréquence $24\,997,22 \text{ cm}^{-1}$ (resp. $24\,996,31 \text{ cm}^{-1}$) est attribuable à l'isotope 63 (resp. 65) du cuivre ; ce qui s'accorde, en outre avec les intensités relatives sur le microdensitogramme (figure (14)).

Pour la branche P la plus intense $b \approx -0,0145 \text{ cm}^{-1} \pm 0,006 \text{ cm}^{-1}$

avec $b \approx B' - B''$

Numérotage des branches

Il semble naturel de considérer en premier la branche P la plus intense. Son numérotage s'obtient de la façon suivante. Connaissant B'' , B' peut être évalué, ainsi que le nombre quantique de rotation J_T de la tête R.

$$J_T \approx -\frac{a}{2b}$$

$$J_T \approx -\frac{3B' - B''}{2(B' - B'')}$$

$$J_T = 11,6 \pm 0,5$$

$$J_T = 11,5$$

Ensuite, la relation de combinaison $R(J) - P(J+2)$ du tableau (3) permet de numéroter la branche P, même en supposant que J_T ne soit

Tableau 7

Fréquences mesurées en cm^{-1} des raies de la bande située à 4000 \AA

Transition $G^2\Pi_{3/2} (v' = 0) \text{ --- } X^2\Pi_{i3/2} (v'' = 0)$

J	$P_{ee} + P_{ff}$ $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$P_{ee} + P_{ff}$ $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$R_{ee} + R_{ff}$ $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$R_{ee} + R_{ff}$ $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$
2,5	24993,826			
3,5	993,379			
4,5	992,893			
5,5	992,359			
6,5	991,808			
7,5	991,258			
8,5	990,682			
9,5	990,057			
10,5	24889,409	24988,800		
11,5	988,694	988,128	24997,056(T)	24996,400(T)
12,5	987,974	987,428		
13,5	987,221	986,662		
14,5	986,448	985,897		
15,5	985,641	985,116		
16,5	984,806	984,270		
17,5	983,950	983,450		
18,5	983,059	982,571		
19,5	982,143	981,655		
20,5	24981,177	24980,719	24995,770	
21,5	980,198	979,726	995,453	
22,5	979,205	978,732	995,148	
23,5	978,161	977,703	994,816	
24,5	977,098	976,641	994,451	
25,5	976,000	975,570	994,016	
26,5	974,870	974,464	993,587	
27,5	973,706	973,318	993,138	
28,5	972,524	972,167	992,616	
29,5	971,301	970,943	992,085	
30,5	24970,051	24969,699	24991,548	
31,5	968,786	968,450	990,971	
32,5	967,495	967,149	990,380	
33,5	966,155	965,828	989,738	
34,5	964,789	964,507	989,059	
35,5	963,408	963,121	988,357	
36,5	961,996	961,717	987,651	
37,5	960,547		986,916	
38,5	959,101	958,780	986,093	
39,5	957,599	957,338	985,318	
40,5	24956,019	24955,813		
41,5	954,494			
42,5	952,880			

BU
LILLE

(T) : fréquence de tête

calculé qu'à une unité près, car les fréquences $R(J)$ varient peu au voisinage de la tête.

$$P(J_T + 2) \approx R(J_T) - B''(4J_T + 6)$$

$$P(13,5) = 14\,987,23 \text{ cm}^{-1} \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur expérimentale de $P(13,5)$ est $24\,987,22 \text{ cm}^{-1}$, et le numérotage est très sûr, les raies voisines étant assez éloignées.

Le numérotage de la branche P due à l'isotope 65 du cuivre peut se faire en observant le décalage des têtes R, ou bien en appliquant la même méthode que ci-dessus, en calculant :

$$B_i({}^{65}\text{Cu}{}^{32}\text{S}) = \rho^2 B({}^{63}\text{Cu}{}^{32}\text{S})$$

...et en remarquant que J_T prend la même valeur pour les deux branches R.

Le numérotage des raies R de la molécule principale s'obtient par comparaison des valeurs au spectre synthétique résultant d'une première détermination des paramètres, à partir des branches P. Les raies de la branche R due à l'autre molécule sont masquées, à cause de leur faible intensité, et n'ont pu être répertoriées.

Les fréquences mesurées des raies de toute la bande, ainsi que leur numérotage, sont inscrites dans le tableau (7). L'incertitude absolue portant sur ces fréquences est voisine de $0,03 \text{ cm}^{-1}$, conformément à la tolérance sur les raies de référence du thorium. Le dernier chiffre n'est donc pas significatif en général.

Conformément au diagramme d'énergie d'une transition ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ (figure (1)), les branches P et R sont doubles, chaque raie étant la somme de deux raies de symétries différentes.

$$\begin{cases} P = P_{ee} + P_{ff} \\ R = R_{ee} + R_{ff} \end{cases}$$

Tableau 8 - Paramètres de la transition $G^2\Pi_3 - X^2\Pi_3$ (4000 Å)
calculés par PARA, avec les données relatives aux deux isotopes.

Paramètre	Valeur (cm ⁻¹)	E.S. (cm ⁻¹)
ν_0 (⁶³ Cu ³² S)	24994,809	3 10 ⁻³
ν_{0i} (⁶⁵ Cu ³² S)	24994,186	4 10 ⁻³
B' G	0,17360	8 10 ⁻⁵
D' G	1,4 10 ⁻⁷	0,4 10 ⁻⁷
a' G	0,2 10 ⁻⁷	6 10 ⁻⁷
B'' X	0,18839	8 10 ⁻⁵
D'' X	1,8 10 ⁻⁷	0,4 10 ⁻⁷
a'' X	0,2 10 ⁻⁷	6 10 ⁻⁷



Tableau 9 - Valeurs approchées de ω'_e en cm⁻¹ pour l'état $G^2\Pi_3$
calculées à partir du déplacement isotopique de $\frac{1}{2}$
vibration de la bande 4000 Å.

$\nu'' \backslash \nu'$	0	1	2	3
0	650	215	130	93
1	1480	490	395	211
2	2310	770	460	330
3	3130	1040	625	445

CALCUL DES PARAMETRES

Nous l'avons effectué à l'aide du programme PARA, avec les données des raies des deux isotopes, et les équations des huit branches caractérisant la bande.

Pour la molécule $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$, les quatre branches sont représentées par les deux premières équations du tableau (3). Pour l'isotope 65, les quatre branches sont représentées par les équations "isotopiques" du même tableau.

Dans ces deux dernières, B_i , D_i et a_i sont remplacés par leurs expressions en fonction de B , D , a , et du coefficient ρ , afin de ne pas calculer de paramètre surabondant (cf. chapitre I). En revanche, l'analyse vibrationnelle de cette transition étant délicate par manque de développement des séquences et progressions, il est préférable de calculer ν_{0i} plutôt que de l'exprimer en fonction des paramètres relatifs à l'isotope le plus abondant.

A partir des masses atomiques précises de ^{63}Cu (62,9298 uma), de ^{65}Cu (64,9278 uma) et ^{32}S (31,97207 uma) des tables isotopiques [54], il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = 21,201 \text{ uma} \\ \mu_i = 21,423 \text{ uma} \\ \rho = 0,99480 \end{array} \right.$$

L'ajustement s'obtient avec un estimateur égal à $0,015 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs des paramètres et leurs écarts standards (E.S.) sont inscrits dans le tableau (8). Huit paramètres sont ainsi estimés.

En observant les valeurs de a' et a'' dans le tableau (8), nous constatons que ces deux paramètres sont mal définis. Cela est dû au fait qu'ils sont calculés selon leur différence, et non par leur valeur absolue lors de l'ajustement, conformément aux relations de combinaison du tableau (3). Or, les branches P_{ee} et P_{ff} sont superposées, pour insuffisance de résolution. Par conséquent, les paramètres a' et a'' peuvent être ôtés de l'ajustement. Toutefois, nous les y avons maintenus, car

ils seront estimés de façon plus convenable par regroupement de toutes les mesures (voir au dernier chapitre).

Remarque

Nous pouvons constater que la valeur de B'' ainsi obtenue diffère notablement de celle calculée par M. BIRON, et que la formule de PECKERIS [33] :

$$D'' = \frac{4B''^3}{\omega_e''^2}$$

...relative à la distorsion centrifuge est pratiquement vérifiée.

Tests

A l'aide de ce même programme, nous avons testé des numérotages différant de une unité de celui adopté ci-dessus ; tous ont conduit à des ajustements moins précis, ou à des valeurs de paramètres moins vraisemblables.

NIVEAUX VIBRATIONNELS

Les résultats précédents montrent que le déplacement isotopique vibrationnel $\nu_0 - \nu_{0i}$ est égal à $0,62 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est d'un point de vue général élevée pour une séquence principale ($\Delta\nu = 0$), mais trop faible pour une séquence secondaire ($\Delta\nu \neq 0$).

En utilisant les formules vibrationnelles $G(v)$ et $G_i(v)$ du chapitre I, au premier ordre de $v + \frac{1}{2}$, ce déplacement s'exprime par :

$$\begin{aligned} \nu_0 - \nu_{0i} &= G'(v') - G''(v'') - [G_i'(v') - G_i''(v'')] \\ &= [\omega_e'(v' + \frac{1}{2}) - \omega_e''(v'' + \frac{1}{2})] (1 - \rho) \end{aligned}$$

Ce qui permet d'exprimer ω_e' :

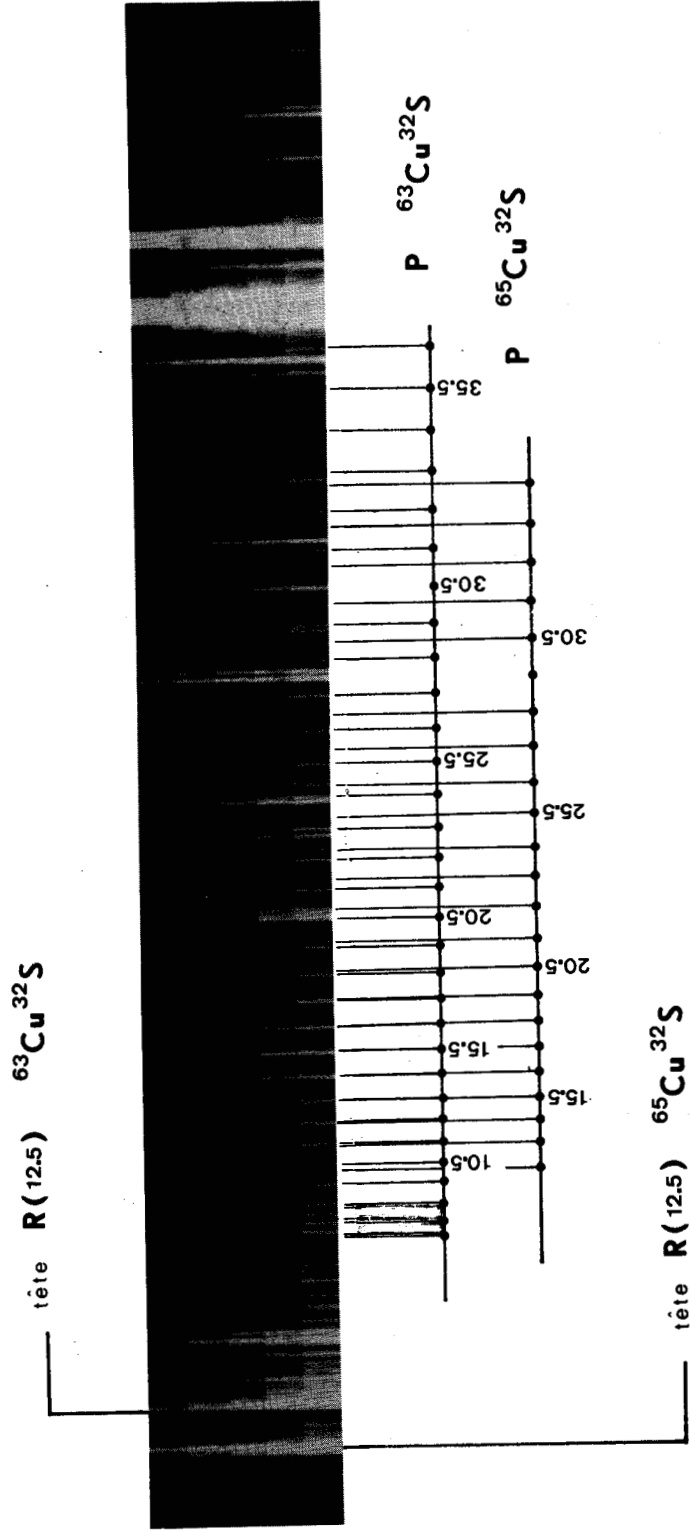
$$\omega'_e = \left[\frac{\nu_0 - \nu_{0i}}{1 - \rho} + \omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \right] \frac{1}{\nu' + \frac{1}{2}}$$

Pour $\omega''_e = 414 \text{ cm}^{-1}$ (tableau (1)), les valeurs approchées de ω'_e obtenues à partir de cette formule sont inscrites dans le tableau (9). Ces valeurs, pour la plupart, sont impossibles physiquement, car beaucoup trop grandes, ou beaucoup trop faibles devant ω''_e . Notons, cependant, que si ω'_e était très proche de ω''_e , les séquences et progressions vibrationnelles seraient très bien développées, les facteurs de FRANCK et CONDON étant alors plus favorables, ce qui aurait permis une analyse de vibration a priori.

Par la suite, nous serons conduits à choisir $\omega'_e \approx 650 \text{ cm}^{-1}$ et donc $\nu' = \nu'' = 0$ pour cette transition.



Film 2



Transition $G^2\Pi_{3/2} (v'=0)$ — $X^2\Pi_{3/2} (v''=1)$

BANDE 4066 Å

Film 2

NATURE DE LA TRANSITION

L'intensité de cette bande est plus faible que celle de la précédente à 4000 Å (les deux bandes figurant sur un même film).

Le microdensitogramme (figure (15)) visualise deux branches P dégradées vers le rouge, dont l'une est beaucoup plus intense que l'autre, ainsi que deux têtes R situées à $24\,587,33\text{ cm}^{-1}$ et à $24\,585,86\text{ cm}^{-1}$. Il n'apparaît pas de branche d'allure Q, et aucun dédoublement Λ n'est visible, même à l'extrémité du dégradé.

Comme pour la bande précédente, nous pouvons donc envisager une transition caractérisée par $\Delta\Lambda = 0$ et $\Delta\Omega = 0$.

D'autre part, la différence de fréquence entre l'origine de cette bande et l'origine de la bande à 4000 Å est proche de

$$G''(0) - G''(1) = -\omega_e'' + 2\omega_e''x_e''$$

Cette observation ne pouvant être fortuite, cette nouvelle transition est caractérisée par le même état vibronique supérieur que la précédente, et aussi par le même état électronique inférieur $X^2\Pi_{3/2}$, mais v'' a augmenté d'une unité.

La transition électronique s'écrit donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} G^2\Pi_{3/2}(v') - X^2\Pi_{3/2}(v'') \rightarrow 4000\text{ Å} \\ G^2\Pi_{3/2}(v') - X^2\Pi_{3/2}(v''+1) \rightarrow 4066\text{ Å} \end{array} \right.$$



$^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ tête R(12.5)

$^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$ tête R(12.5)

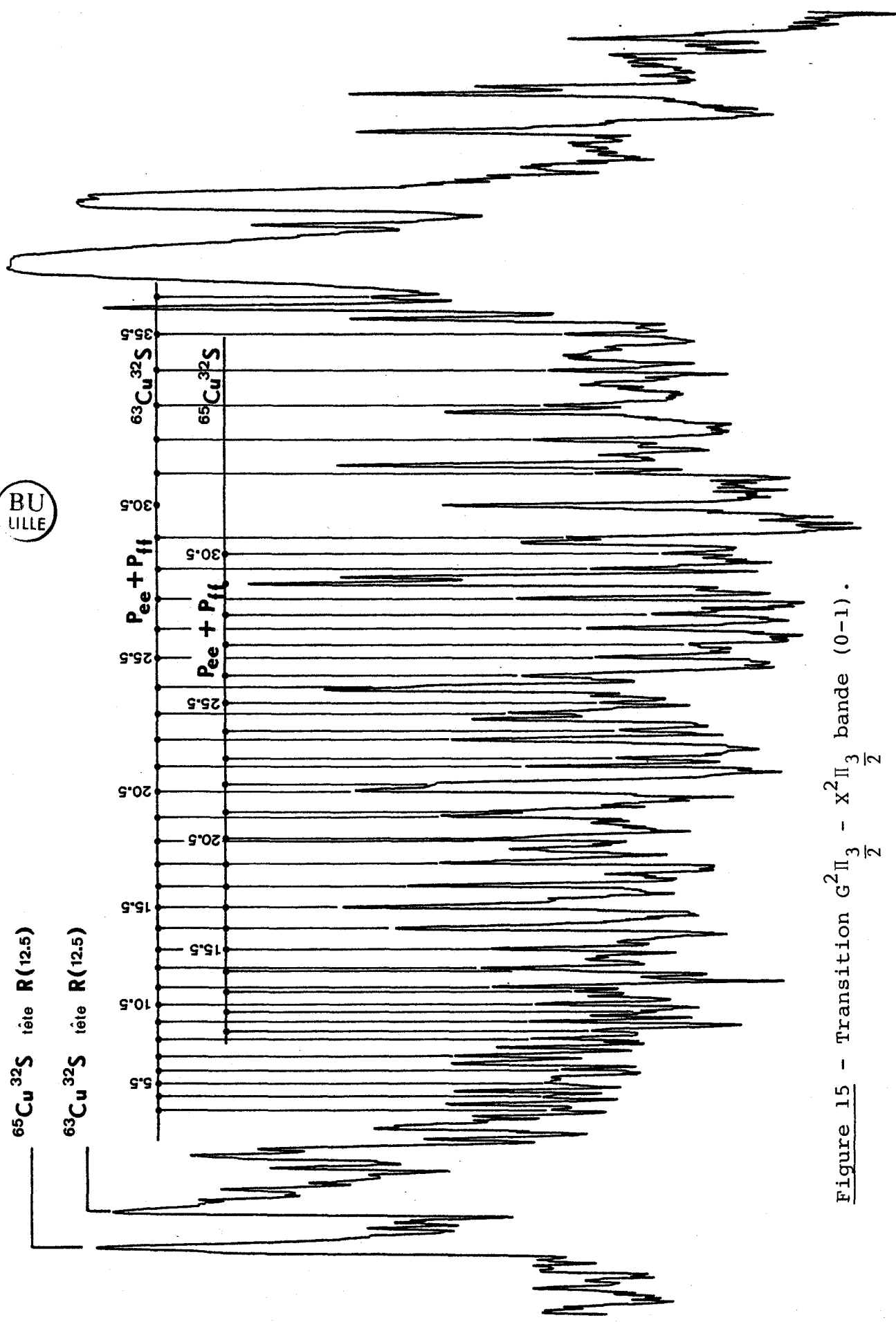


Figure 15 - Transition $G^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ bande (0-1).

CLASSEMENTS ET NUMEROTAGE

Attribution isotopique des branches

Elle ne pose aucun problème pour les branches P, la plus intense étant naturellement due à l'isotope le plus abondant du cuivre.

La tête R la plus intense est la plus rouge des deux ; cela est bien plus net en observant le film que le microdensitogramme. L'attribution isotopique des têtes est confirmée par la recherche, pour chaque branche P d'un ajustement de la forme :

$$\nu = \nu_0 + a J + b J^2$$

Comme lors de l'analyse de la bande à 4000 Å, et partant de numérotages arbitraires, nous obtenons pour la branche P la plus intense $b = -0,0134 \text{ cm}^{-1}$, et la fréquence de tête R calculée : $24\,586,03 \text{ cm}^{-1}$. De même, à partir de l'autre branche P, la fréquence de tête R calculée est $24\,587,28 \text{ cm}^{-1}$. L'attribution isotopique des têtes est ainsi confirmée.

Numérotage des branches

La méthode utilisée pour la bande précédente est entièrement applicable, et de plus, les paramètres de l'état supérieur sont connus (tableau (8)).

- Pour la molécule $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$,

$$b = B' - B''$$

$$\Rightarrow B'' \approx 0,1870 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur permet d'évaluer le nombre quantique de rotation J_T de la tête R.

$$J_T \approx - \frac{3B' - B''}{2(B' - B'')}$$

$$J_T = 11,5$$

La fréquence de tête variant peu en fonction de J, le numérotage de la branche P s'obtient en appliquant la première relation de combinaison du tableau (3).

$$P(J_T + 2) \approx R(J_T) - B''(4J_T + 6)$$
$$\Rightarrow P(13,5) = 24\,576,14 \text{ cm}^{-1}$$

La fréquence mesurée de cette raie est $24\,576,186 \text{ cm}^{-1}$.

Puisque B' est connu, la relation suivante peut aussi être utilisée :

$$P(J_T) \approx R(J_T) - B'(4J_T + 2)$$
$$\Rightarrow P(11,5) = 24\,577,53 \text{ cm}^{-1}$$

Ceci conduit au même numérotage, la fréquence mesurée de cette raie étant $24\,577,558 \text{ cm}^{-1}$.

• La tête R de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ est caractérisée par le même nombre quantique J_T que la tête R due à la molécule principale. Connaissant le numérotage de la branche P la plus intense, il est donc possible d'obtenir celui de la branche P de $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ en observant le décalage des têtes R sur le microdensitogramme.

La relation de combinaison ci-dessus devient :

$$P(J_T + 2) \approx R(J_T) - B'' \rho^2 (4J_T + 6)$$
$$\Rightarrow P(13,5) = 24\,577,71 \text{ cm}^{-1}$$

Ce qui donne le même numérotage.

• Le numérotage des raies des branches R s'obtient par comparaison avec les valeurs du spectre synthétique obtenu lors d'une première estimation des paramètres, à partir des branches P.

Le tableau (10) contient les fréquences mesurées des raies de toute la bande, classées et numérotées par branche. Les raies R(⁶⁵Cu³²S) sont peu nombreuses, car elles sont masquées par la tête R due à la molécule principale. Comme pour la bande précédente, les branches P et R sont doubles.

CALCUL DES PARAMETRES

Nous l'avons effectué à l'aide du même programme PARA que précédemment, et en ajoutant les données des deux bandes (4000 Å + 4066 Å). En effet, le niveau supérieur étant commun à ces deux bandes, le nombre de paramètres à ajuster est ainsi réduit au minimum.

Au total, seize équations interviennent, dont huit par isotope. Ces équations sont établies conformément à l'étude précédente, en tenant compte du rapport entre les paramètres rotationnels et de dédoublement des deux isotopes.

L'estimateur de l'ajustement ainsi réalisé est égal à 0,016 cm⁻¹, et les valeurs des paramètres sont inscrites dans le tableau (11) avec leurs écarts standards (E.S.). Dans ce tableau, 0 et 1 indiquent les niveaux vibrationnels considérés, soit v' = v'' = 0 pour la bande 4000 Å et v' = 0, v'' = 1 pour l'autre. Ces notations sont justifiées par le sous-paragraphe suivant.

NIVEAUX VIBRATIONNELS

Le déplacement isotopique de vibration $\nu_{0i} - \nu_0$ de la bande 4066 Å est égal à 1,49 cm⁻¹. La formule approchée établie au paragraphe précédent permet d'estimer ω'_e en fonction de ce déplacement, la valeur de ω''_e étant connue.

$$\omega'_e = \left[\frac{\nu_0 - \nu_{0i}}{1 - \rho} + \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \right] \cdot \frac{1}{v' + \frac{1}{2}}$$

Les résultats numériques qui en découlent constituent le tableau (12). Nous pouvons remarquer que v'' = 0 est impossible, et que si v'' augmente de une unité par rapport à la bande à 4000 Å, alors ces valeurs approchées de ω'_e sont en bon accord avec celles du tableau (9).

Tableau 10

Fréquences mesurées en cm^{-1} des raies de la bande située à 4066 \AA

Transition $G^2\Pi_{3/2} (v = 0) - X^2\Pi_{1/2} (v = 1)$

J	$P_{ee} + P_{ff}$ $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$P_{ee} + P_{ff}$ $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$R_{ee} + R_{ff}$ $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$R_{ee} + R_{ff}$ $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$
3.5	24582.110			
4.5	581.588			
5.5	581.110			
6.5	580.583			
7.5	580.036			
8.5	579.477			
9.5	578.860			
10.5	24578.225			
11.5	577.558		24585.863 (T)	24587.330 (T)
12.5	576.882			
13.5	576.186	24577.720		
14.5	575.430	577.000		
15.5	574.641	576.250		
16.5	573.848			
17.5	573.030	574.641		
18.5	572.202	573.848	585.380	
19.5	571.311	572.970	585.200	586.670
20.5	24570.395	24572.043	24584.981	24586.448
21.5	569.474	571.135	584.725	586.210
22.5	568.544	570.140	584.475	
23.5	567.550	569.221	584.194	
24.5	566.528	568.202	583.870	
25.5	565.506	567.183	583.514	
26.5	564.443	566.128	583.161	
27.5	563.344	565.050	582.745	
28.5	562.239	563.948	582.335	
29.5	561.087		581.894	
30.5			24581.390	
31.5	558.708		580.880	
32.5	557.493			
33.5	556.261			
34.5	554.970			
35.5	553.667			
36.5	552.341			

(T) : fréquence de tête



Tableau 11 - Paramètres de la transition $G^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{i3/2}$ calculés par PARA à partir des valeurs des bandes 0-0 (4000 Å) et 0-1 (4066 Å).

Paramètre	Valeur (cm ⁻¹)	E.S. (cm ⁻¹)
G-X ν_{00}	24994,809	0,0035
G-X ν_{00} (i)	24994,186	0,004
G B_0	0,17344	8 10 ⁻⁵
G D_0	0,5 10 ⁻⁷	0,4 10 ⁻⁷
G a_0	0,3 10 ⁻¹³	0,08 10 ⁻⁶
G-X ν_{01}	24583,504	0,005
G-X ν_{01} (i)	24584,998	0,006
X B_1	0,18703	7 10 ⁻⁵
X D_1	1,0 10 ⁻⁷	0,3 10 ⁻⁷
X a_1	0,3 10 ⁻¹³	0,6 10 ⁻⁶
X B_0	0,18823	8 10 ⁻⁵
X D_0	0,9 10 ⁻⁷	7 10 ⁻⁵
X a_0	0,3 10 ⁻¹³	0,6 10 ⁻⁶

(i) relatif à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$.

Tableau 12 - Valeurs approchées de ω_e' en cm^{-1} pour l'état $G^2\Pi_{3/2}$ calculées à partir du déplacement isotopique de vibration de la bande à 4066 Å.

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3
0	-159	-53	-32	-23
1	669	225	135	95
2	1500	500	300	215
3	2325	775	465	330

BU
LILLE

CONCLUSIONS

relatives à la transition G-X

L'attribution des deux bandes (4000 Å et 4066 Å) à une même transition électronique :

$$\underbrace{G^2\Pi_3}_{\frac{2}{2}} \quad \text{---} \quad \underbrace{X^2\Pi_3}_{\frac{2}{2}}$$

est bien vérifiée par le calcul. En outre, les niveaux vibrationnels des deux bandes sont définis par leurs valeurs relatives. Il reste donc à prouver leurs valeurs absolues. Pour cela, nous pouvons calculer la position des autres bandes de la transition G-X, partant des diverses hypothèses possibles quant aux valeurs de v' et v'' , et connaissant les valeurs de ω_e' correspondantes. En conséquence, si la bande à 4000 Å (resp. 4066 Å) est caractérisée par $v' = v'' = 0$ (resp. $v' = 0, v'' = 1$), la position de la bande pour laquelle $v' = v'' = 1$ est voisine de $25\,240\text{ cm}^{-1}$, soit 3961 Å dans le vide. Or, il apparaît sur les émulsions une bande peu intense et floue située à 3955 Å dans l'air. Les autres hypothèses ne semblent pas convenir.

Nous retiendrons donc comme très probable l'hypothèse ci-dessus :

$$\left\{ \begin{array}{l} G^2\Pi_3 (v' = 0) \text{ --- } X^2\Pi_3 (v' = 0) \text{ à } 4000 \text{ Å} \\ \quad \quad \quad \frac{2}{2} \quad \quad \quad \frac{2}{2} \\ G^2\Pi_3 (v' = 0) \text{ --- } X^2\Pi_3 (v'' = 1) \text{ à } 4066 \text{ Å} \\ \quad \quad \quad \frac{2}{2} \quad \quad \quad \frac{2}{2} \end{array} \right.$$

En outre, le premier niveau vibrationnel d'un état électronique est généralement le plus peuplé. Il semble donc normal d'observer des transitions pour lesquelles $v' = 0$ plutôt que $v' \geq 1$, leurs intensités étant de ce fait renforcées.

Notons enfin que l'analyse de la transition suivante sera en accord avec ces résultats.

- IV -



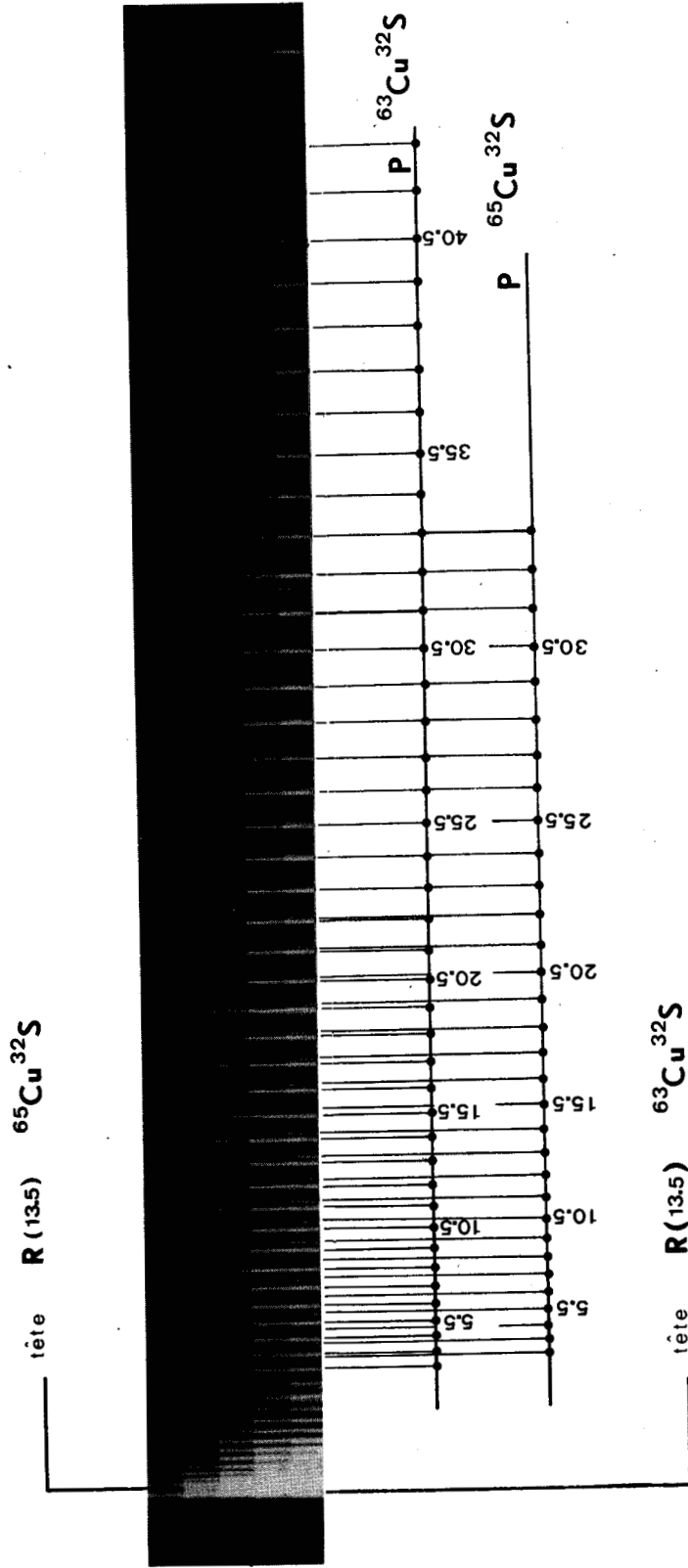
TRANSITION

$$\underline{E^2_{\frac{\pi_3}{2}} - X^2_{\frac{\pi_3}{2}}}$$

—



Film 3



Transition $E^2\Pi_{3/2} (v'=0) \rightarrow X^2\Pi_{3/2} (v''=0)$

BANDE 4165 Å

Film 3

NATURE DE LA TRANSITION

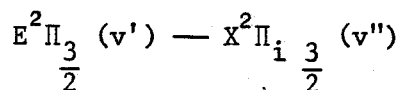
Etats électroniques

Cette bande présente une tête très nette en son extrémité violette, de fréquence $23\,994,376\text{ cm}^{-1}$. Le microdensitogramme (figure (16)) visualise une branche formant tête, et deux branches dégradées vers le rouge dont les intensités sont très différentes.

Le dégradé rouge indique que la différence $B'-B''$ des paramètres rotationnels entre les états supérieur et inférieur est négative. En conséquence, la branche formant tête est une branche R, et les deux autres, dégradées vers le rouge sont des branches P.

Aucune branche d'allure "Q" n'étant discernable, la transition est caractérisée par $\Delta\Lambda = 0$. L'état fondamental étant un état ${}^2\Pi$ inversé, le niveau supérieur est donc aussi un état ${}^2\Pi$.

Aucun dédoublement, même faible, n'apparaît sur le dégradé des branches. La transition ne peut donc pas être caractérisée par $\Omega' = \Omega'' = 1/2$ car le dédoublement serait alors notable sur toute la bande, et l'inégalité de Ω' et Ω'' est interdite en vertu de la règle de sélection $\Delta\Sigma = 0$ qui s'applique au cas (a) de HUND. Par conséquent, en affectant la lettre E à l'état supérieur, nous pouvons décrire la transition par :



Attribution isotopique des branches

Les deux branches P ont des intensités très différentes, en dehors de la région où leurs raies se superposent. La branche dont les raies sont les plus intenses est due à la molécule ${}^{63}\text{Cu}{}^{32}\text{S}$, et l'autre

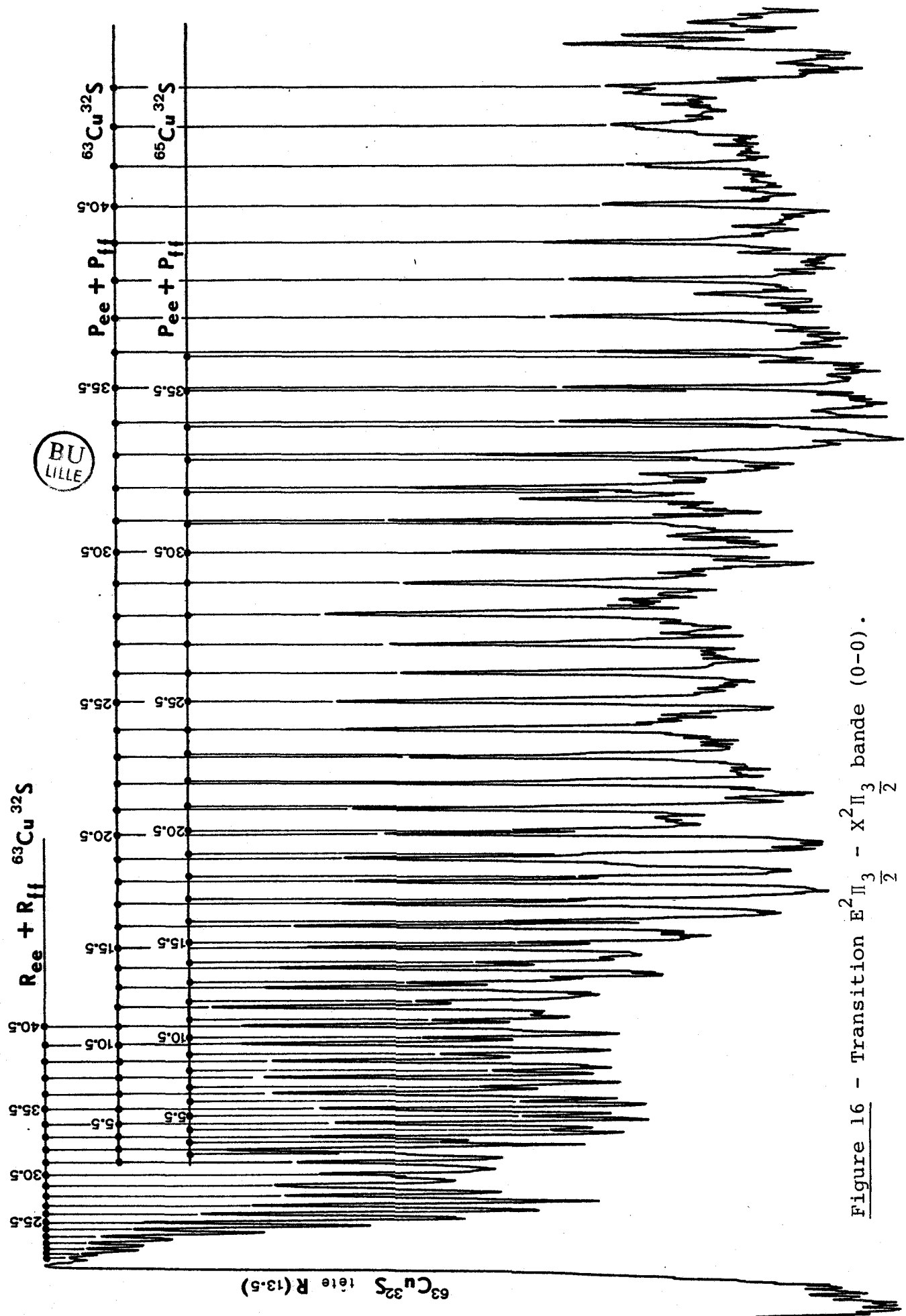


Figure 16 - Transition $E^2\Pi_3 - X^2\Pi_3$ bande (0-0).

à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$.

En recherchant à partir d'un numérotage arbitraire des deux branches P, un ajustement de la forme :

$$\nu(J) = \nu_0 + a J + b J^2$$

nous obtenons deux invariants : la fréquence de tête calculée, et le coefficient b (le principe est le même qu'au chapitre précédent). Ainsi, la tête R citée plus haut est attribuable à la molécule la plus abondante, car sa position extrapolée à partir de la branche P la plus intense est $23\,994,35\text{ cm}^{-1}$.

Le calcul des fréquences des têtes montre en outre que la branche R due à l'isotope le moins abondant est légèrement plus rouge que la précédente, et masquée par elle. Toutefois, pour de fortes expositions des agrandissements (film (3)), la tête R due à $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$, que le calcul situe à $23\,994,11\text{ cm}^{-1}$, apparaît très faiblement.

Niveaux vibrationnels

Le déplacement isotopique de la bande étant faible, nous pouvons supposer que $\nu' = \nu'' = 0$, ce qui sera confirmé par la suite, en observant la cohérence des résultats avec ceux des autres bandes.

NUMEROTAGE DES BRANCHES

- Pour la branche P la plus intense le calcul précédent donne :

$$b = -0,0122\text{ cm}^{-1}$$

Ce qui permet, sachant la valeur de B'' de calculer B' , et J_T .

$$\begin{aligned} B' &\approx b + B'' \\ &\approx 0,1761\text{ cm}^{-1} \\ J_T &\approx -\frac{3B' - B''}{2(B' - B'')} \\ &= 13,5 \text{ ou } 14,5 \end{aligned}$$

Tableau 13

Fréquences mesurées en cm^{-1} des raies de la bande située à 4165 \AA

Transition $E^2\Pi_{3/2} (v = 0) \rightarrow X^2\Pi_{3/2} (v = 0)$

J	$P_{ee} + P_{ff}$ $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$P_{ee} + P_{ff}$ $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$R_{ee} + R_{ff}$ $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$R_{ee} + R_{ff}$ $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$
2.5	23990.659			
3.5	990.225	23989.947		
4.5	989.752	989.505		
5.5	989.284	989.027		
6.5	988.770	988.510		
7.5	988.245	987.993		
8.5	987.678	987.439		
9.5	987.096	986.863		
10.5	23986.496	23986.265		
11.5	985.868	985.647		
12.5	985.211	984.982		
13.5	984.525	984.328	23994.376(T)	* 23994.082(T)
14.5	983.817	983.632	23994.376(T)	* 23994.082(T)
15.5	983.095	982.888		
16.5	982.343	982.153		
17.5	981.567	981.385		
18.5	980.771	980.592		
19.5	979.930	979.767	23994.017	
20.5	23979.075	23978.940	23993.871	
21.5	978.216	978.074	993.713	
22.5	977.325	977.193	993.520	
23.5	976.400	976.296	993.268	
24.5	975.438		993.028	
25.5	974.483		992.773	
26.5	973.467		992.482	
27.5	972.442	972.442	992.175	
28.5	971.401	971.401	991.829	
29.5	970.343	970.343	991.483	
30.5	23969.254	23969.254	23991.078	
31.5	968.149	968.149	990.659	
32.5	967.014	967.014	990.225	
33.5	965.845	965.845	989.752	
34.5	964.658	964.658	989.284	
35.5	963.462	963.462	988.770	
36.5	962.222	962.222	988.245	
37.5	960.964	961.000	987.678	
38.5	959.696	959.740	987.096	
39.5	958.382	958.430	986.496	
40.5	23957.063	23957.100		
41.5	955.698			
42.5	954.294			
43.5	952.920			
44.5	951.486			
45.5	949.996			
46.5	948.530			

* : fréquence calculée
(T): fréquence de tête



Les fréquences $R(J)$ variant peu au voisinage de la tête, la première relation de combinaison du tableau (3) permet de numéroté la branche P la plus intense :

$$P(J_T + 2) = R(J_T) - B''(4J_T + 6)$$

$$P(15,5) = 23\,983,078 \text{ cm}^{-1}$$

La fréquence mesurée correspondante est $23\,983,095 \text{ cm}^{-1}$. Ceci permet de numéroté toute la branche P de façon sûre, la raie $P(15,5)$ étant distante de plus de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ des raies adjacentes sur la même branche.

• Le numérotage de la branche P due à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ peut se faire en utilisant la même méthode, car J_T est le même. La fréquence de tête calculée à $23\,994,11 \text{ cm}^{-1}$ permet l'application de la relation de combinaison ci-dessus, qui s'écrit alors :

$$P_i(J_T + 2) = R_i(J_T) - \rho^2 B''(4J_T + 6)$$

Ce qui conduit au numérotage sûr de la branche, avec :

$$P_i(15,5) = 23\,982,888 \text{ cm}^{-1}$$

Cette branche peut aussi être numérotée par simple observation du micro-densitogramme, les deux branches P dues aux deux isotopes étant en partie superposées.

• Le numérotage des raies de la branche R ($^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$) s'obtient en calculant leur position à partir des autres branches, grâce au programme PARA.

Conformément au diagramme d'énergie d'une transition $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$, les branches R et P sont doubles :

$$R = R_{ee} + R_{ff}$$

$$P = P_{ee} + P_{ff}$$

Le tableau (13) contient les fréquences mesurées des raies de toute la bande, classées et numérotées par branche.

Tableau 14 - Paramètres de la transition $E^2\Pi_{3/2}(v=0) - X^2\Pi_{3/2}(v=0)$
 (4165 Å) calculés par PARA.

Paramètre	Valeur (cm ⁻¹)	E.S. (cm ⁻¹)
ν_0 (⁶³ Cu ³² S)	23991,645	0,0025
ν_{0i} (⁶⁵ Cu ³² S)	23991,373	0,003
B' (E)	0,17602	0,000065
D' (E)	0,85 10 ⁻⁷	0,3 10 ⁻⁷
a' (E)	-0,8 10 ⁻⁸	0,3 10 ⁻⁶
B'' (X)	0,18814	0,000065
D'' (X)	0,9 10 ⁻⁷	0,3 10 ⁻⁷
a'' (X)	-0,7 10 ⁻⁸	0,5 10 ⁻⁶

BU
LILLE

CALCUL DES PARAMETRES

Nous l'avons effectué à l'aide du programme PARA, avec les données des branches relatives aux deux isotopes. Huit équations et huit paramètres interviennent. Pour la molécule $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$, les quatre branches sont représentées par les premières équations du tableau (3). Pour la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$, les quatre branches sont représentées par les équations "isotopiques" du même tableau.

La procédure est donc identique à celle utilisée pour la bande à 4000 Å, les paramètres de rotation, et dédoublement isotopiques étant exprimés en fonction de B, D, et a, afin de ne pas calculer de paramètre surabondant. Bien que l'étude vibrationnelle soit ici plus facile que pour la transition G-X, il est commode de calculer ν_{0i} sans l'exprimer en fonction de ν_0 , car le nombre de paramètres est ainsi réduit au minimum, et cela permet de bien définir les origines des bandes.

L'estimateur de l'ajustement ainsi réalisé est égal à $0,015 \text{ cm}^{-1}$, ce qui reste faible, bien que la superposition des raies P nuise à la précision des valeurs de la branche P la moins intense. Les valeurs des paramètres et leurs écarts standards (E.S.) constituent le tableau (14).

Notons que la valeur de la constante rotationnelle de l'état fondamental est en accord avec celle obtenue par l'étude de la transition G-X.

ETUDE VIBRATIONNELLE

Le bon accord des constantes rotationnelles des niveaux inférieurs tend à prouver que les transitions G-X (4000 Å) et E-X (4165 Å) ont un même niveau vibrationnel $v'' = 0$.

Le déplacement isotopique de vibration de la bande à 4165 Å est égal à :

$$\nu_0 - \nu_{0i} = 0,27 \text{ cm}^{-1}$$

A l'aide de la formule approchée du chapitre précédent, il est possible d'évaluer ω'_e :

$$\omega_e' = \left[\frac{\nu_0 - \nu_{0i}}{1 - \rho} + \omega_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \right] \cdot \frac{1}{\nu' + \frac{1}{2}}$$

Sachant que $\nu' = \nu'' = 0$, et que ω_e'' est voisin de 414 cm^{-1} , il vient :

$$\omega_e' \approx 520 \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs de ω_e' et ω_e'' permettent d'évaluer les positions des autres bandes de la transition E-X. Ainsi, la bande ($\nu' = 1$) - ($\nu'' = 0$) est calculée à 4079 \AA dans le vide, la bande (0-1) à 4241 \AA , la (1-1) à 4149 \AA , la (0-2) à 4317 \AA , et la (0-3) à 4395 \AA .

Nous observons effectivement une bande nette et intense à 4240 \AA dans l'air (transition vibrationnelle 0-1), une bande moins intense à 4314 \AA (transition 0-2), et une bande peu intense et floue à 4077 \AA (transition 1-0). La transition (1-1) est très faible, et à peine visible sur les émulsions.

Parmi ces bandes, seule la (0-1) à 4240 \AA sera analysée, les autres manquant considérablement de définition.

BANDE 4240 Å

Film 4

NATURE DE LA TRANSITION

Cette bande compte quatre branches dont deux forment tête en son extrémité violette, à $23\,585,10\text{ cm}^{-1}$, et $23\,583,29\text{ cm}^{-1}$; le dégradé est orienté vers le rouge.

Conformément à ce qui est écrit au paragraphe précédent, cette transition est caractérisée par :

$$E^2\Pi_3 (v = 0) \text{ — } X^2\Pi_3 (v = 1)$$

...car la distance qui la sépare de la bande à 4165 Å est voisine de

$$G''(0) - G''(1) = -\omega_e'' + 2\omega_e'' x_e''$$

Les deux branches formant tête sont de nature R, et les deux autres sont des branches P. Ces branches sont doubles, étant à la fois P_{ee} et P_{ff} , ou R_{ee} et R_{ff} ; aucun dédoublement Λ n'est en effet visible sur l'enregistrement microdensitométrique (figure (17)).

Toutes les branches étant bien visibles, leur attribution isotopique se fait en observant leurs intensités relatives, et en attribuant les plus intenses à la molécule principale.

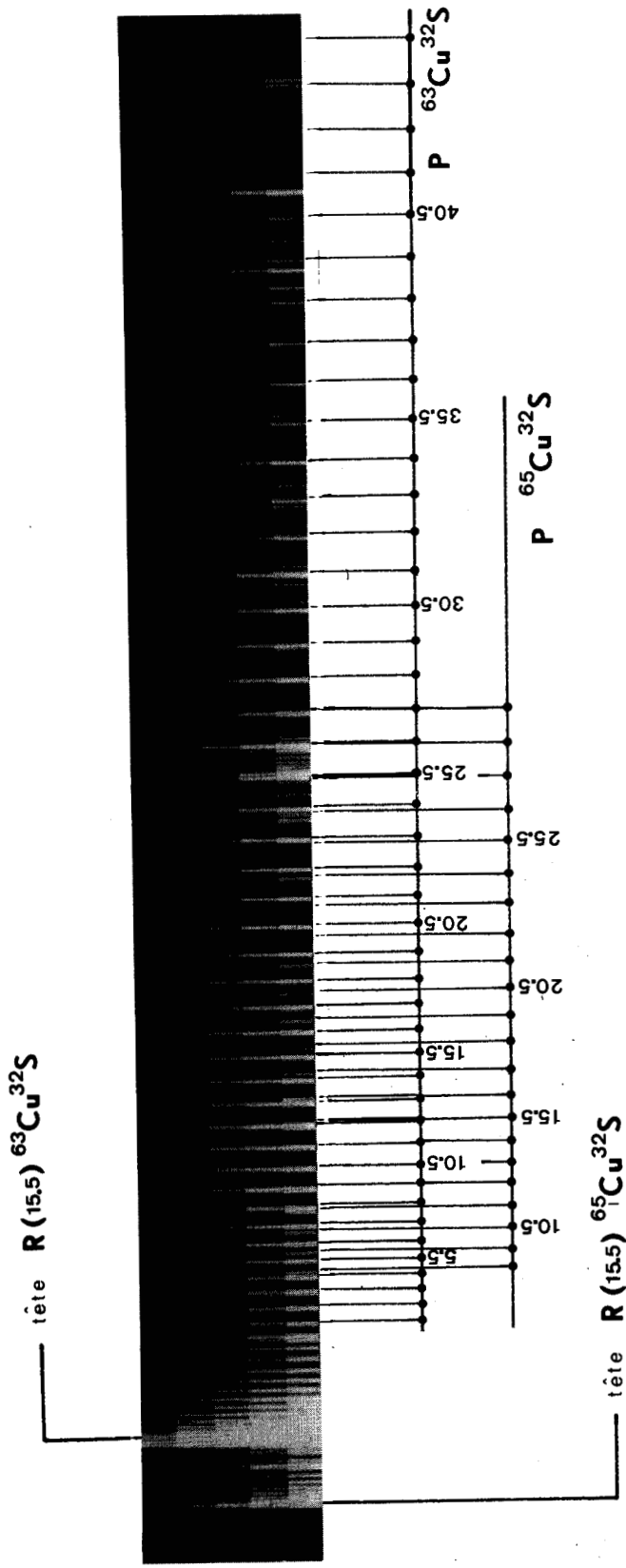
NUMEROTAGE DES BRANCHES

Les paramètres rotationnels des niveaux vibroniques mis en jeu par cette transition sont connus avec précision. En effet, ces niveaux sont déjà intervenus dans l'étude des bandes précédentes.

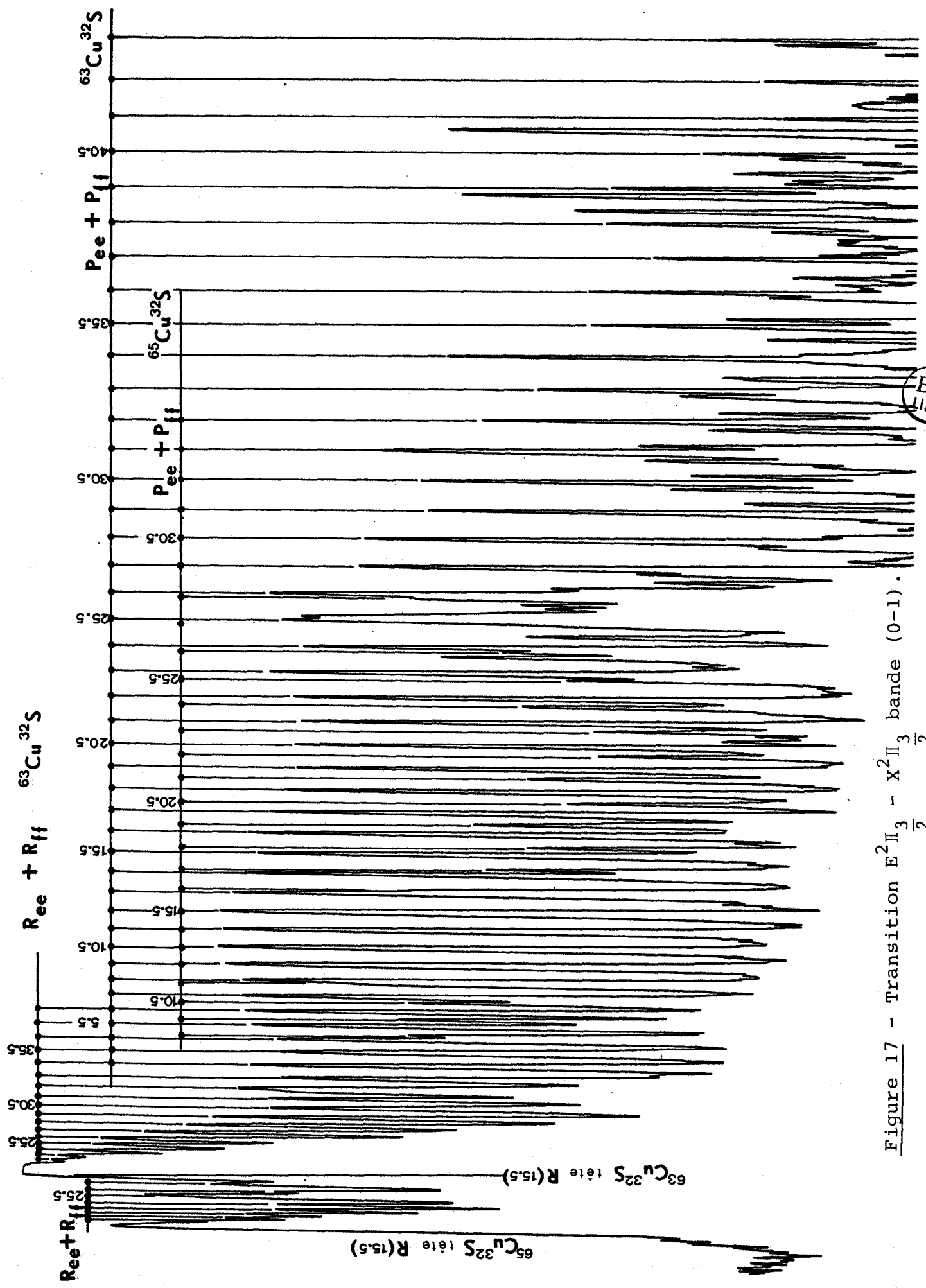
Le calcul du nombre quantique des têtes donne :



Film 4



Transition $E^2 \Pi_{3/2} (v'=0)$ — $X^2 \Pi_{3/2} (v''=1)$



BU
LILLE

Figure 17 - Transition $E^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ bande (0-1).

Tableau 15

Fréquences mesurées en cm^{-1} des raies de la bande située à 4240 \AA

Transition $E^2\Pi_{3/2} (v = 0) - X^2\Pi_{1/2} (v = 1)$

J	$P_{ee} + P_{ff}$ $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$P_{ee} + P_{ff}$ $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$R_{ee} + R_{ff}$ $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$	$R_{ee} + R_{ff}$ $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$
2.5	23579.330			
3.5	578.900			
4.5	578.439			
5.5	577.953			
6.5	577.458			
7.5	576.940			
8.5	576.388	23578.256		
9.5	575.820	577.715		
10.5	23575.254	23577.136		
11.5	574.647	576.534		
12.5	574.010	575.860		
13.5	573.372	575.254		
14.5	572.701	574.647		
15.5	572.011	573.960	23583.293(T)	23585.100(T)
16.5	571.298	573.250		
17.5	570.558	572.506		
18.5	569.804	571.746		
19.5	569.025	570.971		
20.5	23568.221	23570.187		23584.806
21.5	567.400	569.344	23582.884	584.692
22.5	566.552	568.518	582.755	584.553
23.5	565.692	567.672	582.579	584.379
24.5	564.807	566.826	582.390	584.206
25.5	563.915	565.872	582.177	583.997
26.5	562.970	564.920	581.949	583.754
27.5	562.008		581.696	583.523
28.5	561.035		581.423	
29.5	560.035	562.040	581.143	
30.5	23559.015	23561.035	23580.798	
31.5	557.989	560.035	580.469	
32.5	556.922	559.015	580.159	
33.5	555.832	557.889	579.767	
34.5	554.732		579.330	
35.5	553.607		578.900	
36.5	552.436		578.439	
37.5	551.287		577.953	
38.5	550.090		577.458	
39.5	548.885			
40.5	23547.631			
41.5	546.387			
42.5	545.110			
43.5	543.808			
44.5	542.470			
45.5	541.128			
46.5	539.763			
47.5	538.379			
48.5	536.993			
49.5	535.558			

(T) : fréquence de tête



$$J_T = 15,5$$

pour les deux têtes isotopiques.

Les relations de combinaison

$$P(J_T + 2) = R(J_T) - B''(4J_T + 6) \text{ pour } {}^{63}\text{Cu}{}^{32}\text{S}$$

et $P_i(J_T + 2) = R_i(J_T) - \rho^2 B''(4J_T + 6) \text{ pour } {}^{65}\text{Cu}{}^{32}\text{S}$

...permettent (idem bandes précédentes) de numéroter les raies des deux branches P.

Le numérotage des branches R, s'obtient ensuite lors du traitement numérique, par comparaison avec les valeurs synthétiques calculées par PARA ; les raies R augmentant alors les données pour un nouvel ajustement.

Le tableau (15) résume les fréquences mesurées de toute la bande, classées et numérotées par branche.

CALCUL DES PARAMETRES

Nous l'avons effectué à l'aide du programme PARA, et en introduisant les données des deux bandes (4165 Å + 4240 Å). La procédure est exactement la même que pour l'étude de la transition G-X. Seize équations de branches interviennent dans le calcul. Dans ces équations, les paramètres B_i , D_i , a_i sont exprimés en fonction de B, D, a, et ρ .

L'ajustement obtenu a un estimateur égal à $0,017 \text{ cm}^{-1}$. Le tableau (16) résume les valeurs des paramètres ainsi que leurs écarts standards (E.S.).

La valeur de la constante de rotation de l'état X est en accord avec celle obtenue par l'étude de la transition G-X.

CONSTANTE DE VIBRATION

Le déplacement isotopique de vibration de cette bande est égal à $1,82 \text{ cm}^{-1}$. La formule approchée de ω'_e (idem bandes précédentes)

Tableau 16 - Paramètres de la transition $E^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ calculés
 par PARA à partir des valeurs des bandes 0-0
 (4165 Å) et 0-1 (4240 Å).

Paramètre	Valeur (cm ⁻¹)	E.S. (cm ⁻¹)
E-X v ₀₀	23991,647	0,003
E-X v ₀₀ (i)	23991,375	0,003
E B ₀	0,17615	5 10 ⁻⁵
E D ₀	1,6 10 ⁻⁷	0,3 10 ⁻⁷
E a ₀	-0,2 10 ⁻⁷	0,4 10 ⁻⁶
E-X v ₀₁	23580,285	0,003
E-X v ₀₁ (i)	23582,111	0,0035
X B ₁	0,18714	5 10 ⁻⁵
X D ₁	1,7 10 ⁻⁷	0,2 10 ⁻⁷
X a ₁	-0,2 10 ⁻⁷	0,4 10 ⁻⁶
X B ₀	0,18827	5 10 ⁻⁵
X D ₀	1,5 10 ⁻⁷	0,2 10 ⁻⁷
X a ₀	-0,2 10 ⁻⁷	0,4 10 ⁻⁶

(i) relatif à la molécule ⁶⁵Cu³²S.



donne :

$$\omega'_e = 540 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur peut être comparée à celle obtenue par le déplacement isotopique de la bande 0-0 ($\omega'_e = 520 \text{ cm}^{-1}$).

- V -

TRANSITION

$A^2_{\Sigma^-} - X^2_{\Pi_i}$



~

TYPE DE TRANSITION

La répartition des branches (toutes dégradées vers le rouge) de ces bandes est conforme à une transition ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ (ou l'inverse), avec un paramètre de dédoublement γ faible devant B (figures (3)). Les études des transitions E-X et G-X montrent que le fondamental est un état ${}^2\Pi$. Comme pour la molécule CuO, cet état est inversé (cf. Chap. VII).

L'étude vibrationnelle effectuée par M. BIRON [19] est en premier examen vérifiée par la disposition relative des bandes (figure (12)), et il sera montré plus loin que les déplacements isotopiques des origines des bandes confirment les constantes de vibration (tableau (1)).

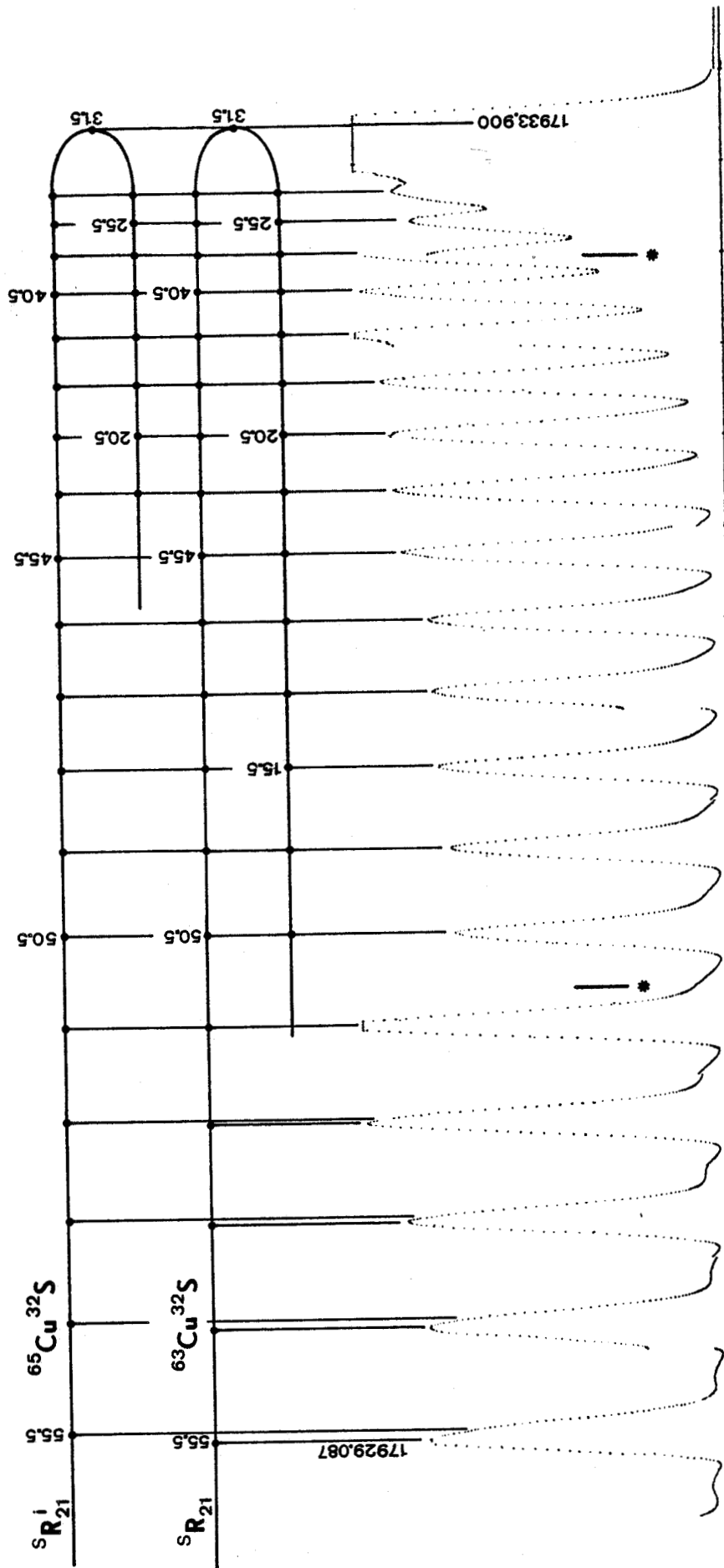
L'analyse rotationnelle des deux bandes (0-0) de ce système effectuée par M. BIRON suppose que l'état supérieur est de parité électronique positive (${}^2\Sigma^+$). Initialement, nous avons aussi suivi cette hypothèse, mais les résultats des calculs nous ont conduits à l'abandonner. Il sera montré au dernier chapitre qu'il est en effet plus probable que cet état soit de parité électronique négative (${}^2\Sigma^-$).

Par analogie avec le système orangé de CuO [5], qui est dû à la transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi$, nous avons affecté la lettre A à cet état (${}^2\Sigma^-$) de CuS.

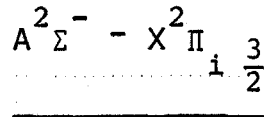
Rappelons (cf. Introduction) que l'écart entre la valeur de $B_0(X^2\Pi_{3/2})$ établie par M. BIRON et celles issues des analyses des transitions E-X et G-X est la principale raison qui a conduit à cette nouvelle étude de la transition A-X.



Figure 18 - Transition $A^2\Sigma_1^- - 2\Pi_{i, \frac{3}{2}}$ bande (0-0) branches $S_{R_{21}}$.



* baisse de l'amplification en cours d'enregistrement (signal saturant).



Bande (0-0)



ASPECTS DU SPECTRE

• Il apparaît trois têtes sur les enregistrements globaux du spectre, à $17\,933,90\text{ cm}^{-1}$, $17\,925,55\text{ cm}^{-1}$ et $17\,925,13\text{ cm}^{-1}$, la seconde étant la plus intense (figures (18) et (19)).

Les schémas de répartition des branches et de leurs intensités relatives (figures (3)) montrent que la branche $S_{R_{21}}$ est la plus violette et forme tête à $17\,933,90\text{ cm}^{-1}$, et que les deux autres têtes sont dues à la branche $R_{Q_{21}}$ pour la plus intense, et à la branche R_{11} pour la dernière.

• On peut dénombrer plusieurs branches ne formant pas tête, et dont la nature ne peut être certaine à ce stade, sauf pour l'une d'elles. En effet, la branche Q_{11} est la plus intense sur une large zone de la bande, et peut donc être identifiée (figure (20)).

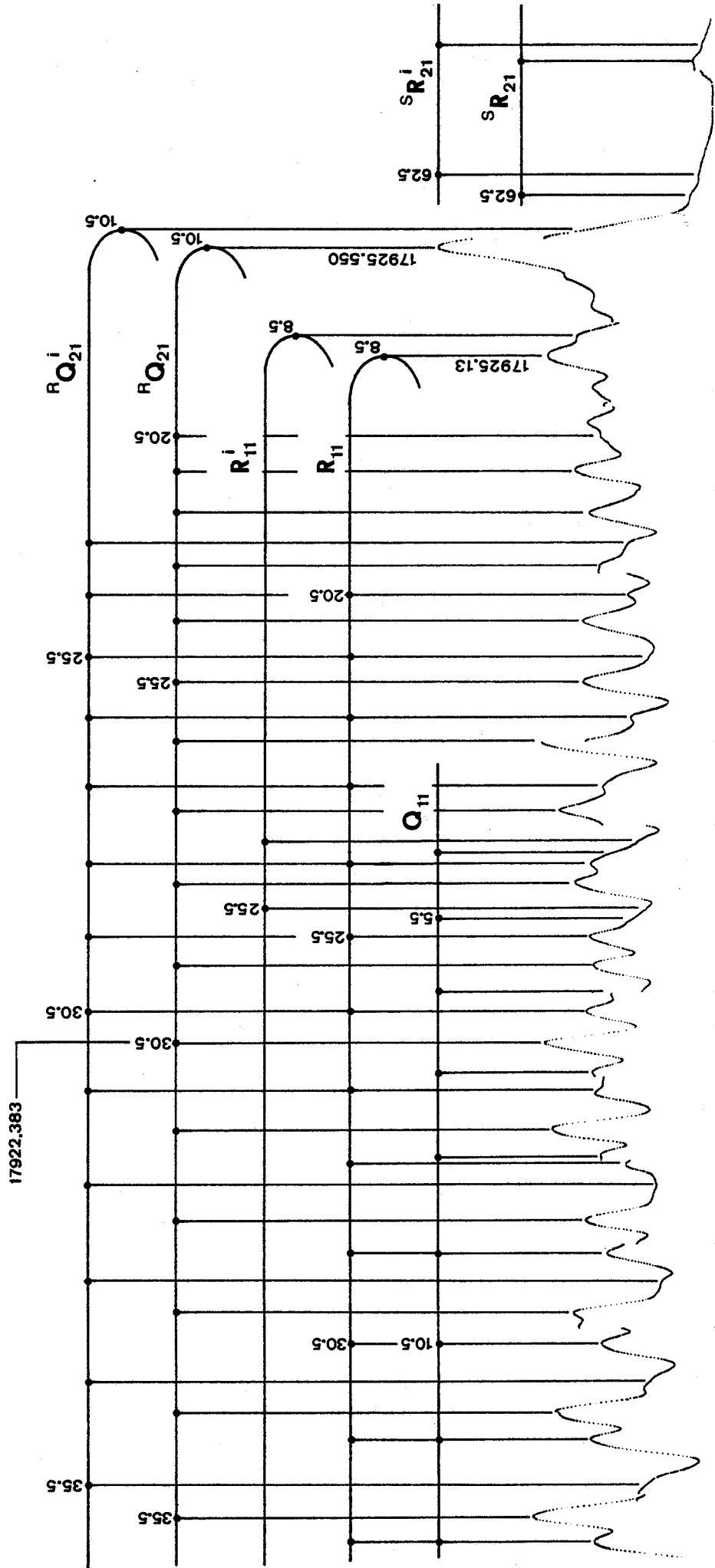
L'identification des branches de plus faible intensité se fera plus loin, avec le support des relations de combinaison, car beaucoup de branches sont susceptibles de présenter des raies d'intensités équivalentes, et le spectre global compte douze branches.

Les raies de la branche "isotopique" $S_{R_{21}}^i$ sont observables, pour des nombres quantiques de rotation élevés, sur le spectre global (figure (18)). Le spectre mono-isotopique de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ met en évidence les branches Q_{11}^i et $R_{Q_{21}}^i$.

• Les figures (18), (19) et (20) présentent quelques parties du spectre permettant une mise en évidence des têtes, ou bien montrant les rapports d'intensité entre les branches lorsque peu de raies se superposent. Les enregistrements ayant une très grande dispersion, il n'est pas possible de condenser toute la bande en quelques figures ; ces dernières ont donc été choisies afin de montrer les caractéristiques essentielles du spectre.

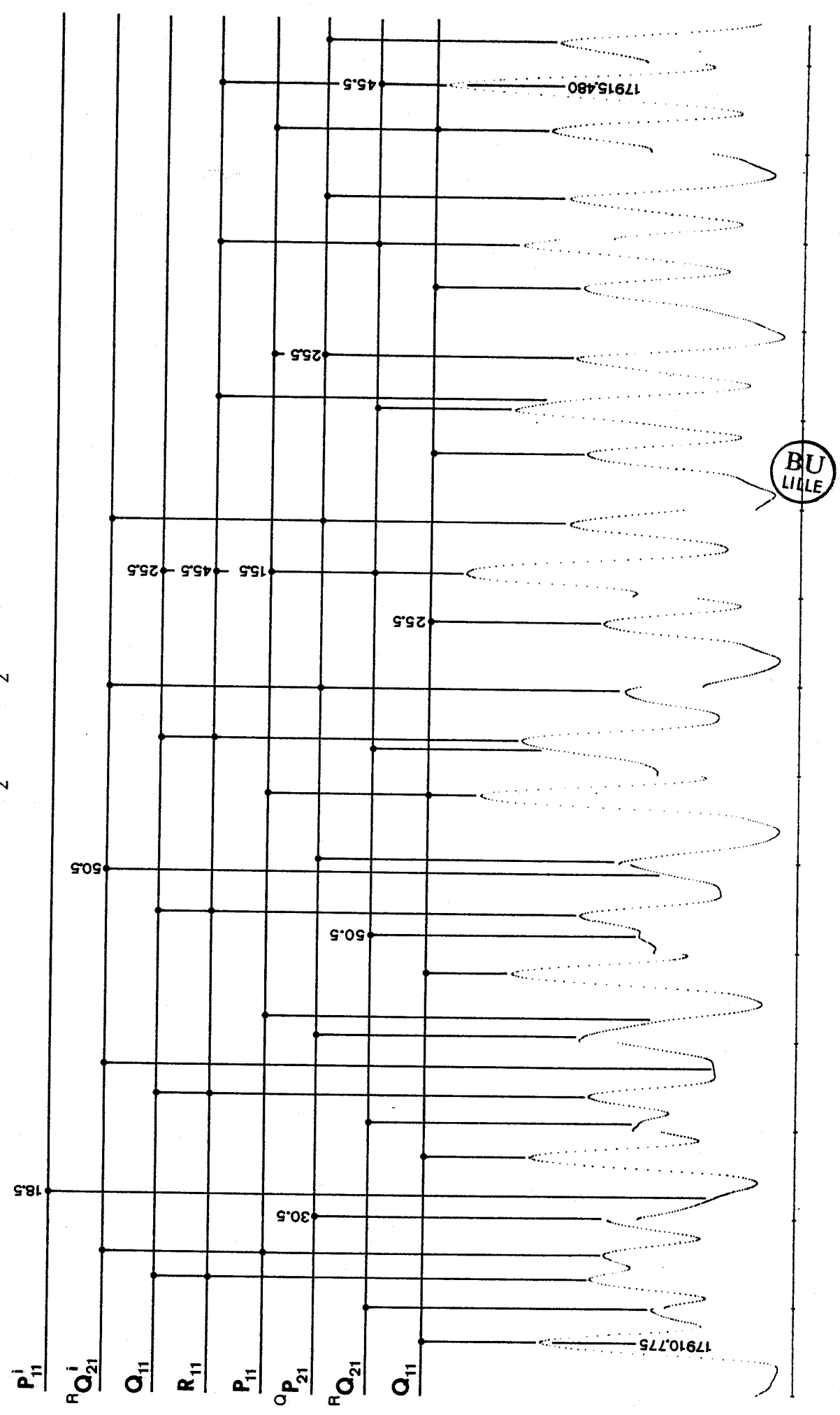


Figure 19 - Transition $A^2\Sigma_1^- - X^2\Pi_{3/2}$ bande (0-0) têtes "Q"



i désigne la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$.

Figure 20 - Transition $A^2\Sigma_1^- - X^2\Pi_{3/2}$ bande (0-0) "dégradé rouge".



ESTIMATIONS DE B' , γ , ET J_T

• La recherche d'un ajustement numérique au second ordre de la forme (idem chapitres précédents)

$$\nu = \nu_0 + a J + b J^2$$

...pour les branches $S_{R_{21}}$, $R_{Q_{21}}$, et Q_{11} , et selon des numérotages arbitraires des raies, conduit à trois valeurs du coefficient b .

En effectuant une moyenne, il vient :

$$b = -0,0087 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur de B'' établie précédemment par l'étude des transitions G-X et E-X permet de calculer B' .

$$B' = 0,1795 \pm 0,0003 \text{ cm}^{-1}$$

• Le paramètre de dédoublement γ intervient dans toutes les équations des branches, ainsi que dans les relations de combinaison (tableau (5b)). Une estimation de γ est donc nécessaire pour débiter l'analyse de la bande. Cette valeur peut être obtenue en effectuant les différences des fréquences des têtes $R_{Q_{21}}$ et R_{11} .

Au second ordre, l'équation générale d'une branche

$$\nu = \nu_0 + a J + b J^2$$

conduit à

$$J_T = \frac{-a}{2b}$$

et $\nu_T = \nu_0 - \frac{a^2}{4b}$ (fréquence de tête)

L'identification aux équations des branches (tableau (5b)) donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_T ({}^R Q_{21}) = \nu_{00} + \frac{3}{4} B' + \frac{3}{4} \gamma - \frac{(2B' - B'' + \gamma/2)^2}{4(B' - B'')} \\ \nu_T (R_{11}) = \nu_{00} + \frac{3}{4} B' - \frac{1}{4} \gamma - \frac{(2B' - B'' - \gamma/2)^2}{4(B' - B'')} \end{array} \right.$$

...permettant d'effectuer la différence des fréquences des têtes ${}^R Q_{21}$ et R_{11} :

$$\nu_T ({}^R Q_{21}) - \nu_T (R_{11}) = + \gamma - \frac{(2B' - B'' + \gamma/2)^2}{4(B' - B'')} + \frac{(2B' - B'' - \gamma/2)^2}{4(B' - B'')}$$

Cette relation permet d'exprimer γ et son incertitude $\Delta\gamma$ (l'incertitude $\Delta\nu_T$ est la même pour les deux têtes):

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = - [\nu_T ({}^R Q_{21}) - \nu_T (R_{11})] \cdot \frac{2(B' - B'')}{B''} \\ \Delta\gamma = \frac{4|B' - B''|}{B''} \Delta\nu_T + 2 [\nu_T ({}^R Q_{21}) - \nu_T (R_{11})] \cdot \left[\frac{\Delta(B' - B'')}{B''} + \frac{|B' - B''|}{B''^2} \Delta B'' \right] \end{array} \right.$$

Par conséquent,

$$\gamma = 0,038 \pm 0,007 \text{ cm}^{-1}$$

Remarque : L'approximation au second ordre des deux branches ${}^R Q_{21}$ et R_{11} est justifiée par la proximité de leurs têtes avec l'origine de la bande. En effet, une portion de branche est d'autant assimilable à une parabole qu'elle est réduite.

• Pour les trois branches formant tête, la relation donnant J_T devient :

$$J_T ({}^S R_{21}) = - \frac{4B' - B'' + \gamma/2}{2(B' - B'')}$$

$$J_T ({}^R Q_{21}) = - \frac{2B' - B'' + \gamma/2}{2(B' - B'')}$$

$$J_T (R_{11}) = - \frac{2B' - B'' - \gamma/2}{2(B' - B'')}$$

Les calculs d'incertitudes portant sur ces trois relations montrent que ΔJ_T est inférieur à 0,4, quelle que soit la branche. Toutefois, ΔJ_T peut être majoré à une unité, afin de tenir compte de l'approximation au second ordre des équations des branches.

$$J_T (S_{R_{21}}) = 31,5 \pm 1$$

$$J_T (R_{Q_{21}}) = 10,5 \pm 1$$

$$J_T (R_{11}) = 8,5 \pm 1$$

Ces trois résultats donnent une idée du numérotage des trois branches.

Remarque : Les têtes relatives aux deux isotopes du cuivre, sont presque superposées et ont la même valeur pour J_T .

NUMEROTAGE DES BRANCHES

Branches $R_{Q_{21}}$, $S_{R_{21}}$, $Q_{P_{21}}$

• La relation de combinaison suivante permet de numéroter la branche $R_{Q_{21}}$.

$$S_{R_{21}}(J) - R_{Q_{21}}(J+1) \approx 2 B''(J+1)$$

$$S_{R_{21}}(J_T = 31,5) - R_{Q_{21}}(32,5) \approx 2 B''(32,5)$$

$$R_{Q_{21}}(32,5) \approx 17\,921,67 \text{ cm}^{-1} \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur expérimentale de cette raie est $17\,921,682 \text{ cm}^{-1}$.

Rappelons que le numérotage ainsi obtenu est très sûr, car les fréquences des raies varient peu au voisinage de la tête.

• En appliquant à nouveau la relation de combinaison ci-dessus, nous obtenons le numérotage de la branche $S_{R_{21}}$.

$$S_{R_{21}}(40,5) - R_{Q_{21}}(41,5) \approx 2 B''(41,5)$$

$$S_{R_{21}}(40,5) \approx 2 B''(41,5) + 17\,917,688$$

$$\approx 17\,933,308 \text{ cm}^{-1} \pm 0,08 \text{ cm}^{-1}$$

Expérimentalement, $S_{R_{21}}(40,5) = 17\,933,280 \text{ cm}^{-1}$.

• La relation de combinaison $R_{Q_{21}}(J) - Q_{P_{21}}(J)$ du tableau (5b) permet de situer la branche $Q_{P_{21}}$. L'intensité de cette branche n'étant pas prépondérante, il n'est en effet pas possible de lui attribuer des raies sans le secours de relations de combinaison.

$$R_{Q_{21}}(30,5) - Q_{P_{21}}(30,5) = \frac{\gamma}{2} + 2B' \quad (31)$$

$$R_{Q_{21}}(30,5) = 17\,910,059 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow Q_{P_{21}}(30,5) = 17\,911,228 \pm 0,18 \text{ cm}^{-1}$$

Expérimentalement, $Q_{P_{21}}(30,5) = 17\,911,237 \text{ cm}^{-1}$, et le numérotage de la branche est sûr.

• Remarquons que le paramètre γ n'intervient pratiquement pas lors du numérotage de ces trois branches. Cela est dû au fait que les niveaux rovibroniques de l'état $^2\Sigma^-$ mis en jeu sont tous de même symétrie : e (figure (2b)).

Branches Q_{11} , P_{11} et R_{11}

Il n'est pas possible d'obtenir un numérotage sûr de ces trois branches à partir des classements précédents. En effet, ces branches mettent en jeu des niveaux de symétrie f, pour l'état $^2\Sigma^-$, et le paramètre de dédoublement γ est donc impliqué dans le calcul. Or, ce dernier n'est pas connu avec précision, et il s'en suit un numérotage approché. Par conséquent, les branches Q_{11} , P_{11} et R_{11} doivent être classées séparément.

Les enregistrements montrent que à l'extrémité du dégradé de la bande, alors que l'intensité de la branche Q_{11} commence à décroître, une branche évolue différemment des autres, avec une intensité qui augmente en allant vers le rouge. Cette branche est la branche P_{11} . En effet, selon son équation, elle évolue avec un coefficient du premier degré voisin de $3B$, ce qui la distingue des cinq autres branches.

Les branches Q_{11} et P_{11} sont liées par une relation de combinaison (tableau (5b)). En supposant faible le dédoublement Λ de l'état $^2\Pi_{3/2}$, elle se simplifie :

$$Q_{11}(J) - P_{11}(J + 1) \approx 2 B''(J + 1)$$

Nous disposons de deux séries de valeurs : les fréquences des raies des branches Q_{11} et P_{11} , dont une partie figure dans le tableau ci-dessous selon un ordre croissant de J .

.....

Numérotage des branches Q_{11} et P_{11}

Q_{11}	P_{11}	J	J+1	$2B''(J+1)$	$Q_{11}(\star) - 2B''(J+1)$
.	.				
.	.				
17918,073	17912,826	17,5	18,5	6,96	17908,95
17,575	11,933	18,5	19,5	7,34	908,57
17,025	11,105	19,5	20,5	7,72	908,19
16,475	10,296	20,5	21,5	8,09	907,82
15,909 *	09,307	21,5	22,5	8,50	907,41 *
15,315	08,351	22,5	23,5	8,84	907,07
14,730	07,430 *	23,5	24,5	9,22	906,69
14,112	06,496	24,5	25,5	9,60	906,31
13,48	05,477	25,5	26,5	9,97	905,94
12,826	04,500				
.	03,496				
.	.				
.	.				
.	.				
(cm^{-1})	(cm^{-1})			(cm^{-1})	(cm^{-1})

.....

Le calcul du terme $2B''(J+1)$, en donnant une suite de valeurs arbitraires à J , conduit à une série de valeurs, avec une incertitude inférieure à $0,05 \text{ cm}^{-1}$, pour toutes celles inscrites dans le tableau. A partir d'une raie quelconque de la branche Q_{11} (exemple $17\ 915,909 \text{ cm}^{-1}$), le calcul des différences

$$Q_{11}(\star) - 2 B''(J + 1)$$

...donne une suite de valeurs, dont la comparaison aux nombres d'onde des raies de la branche P_{11} permet un numérotage exact des deux branches.

$$\begin{cases} Q_{11} (21,5) = 17\,915,909 \text{ cm}^{-1} \\ P_{11} (22,5) = 17\,907,430 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

La valeur de γ qui en résulte est plus précise que celle calculée à partir des positions des têtes.

$$Q_{P_{21}} (J) - Q_{11} (J) = \gamma J$$

si $J = 30,5$ la relation donne :

$$\gamma = 0,0384 \pm 0,0008 \text{ cm}^{-1}$$

A ce stade de l'étude, une seule branche manque au classement : la branche R_{11} . La relation de combinaison rigoureuse

$$Q_{P_{21}} (J + 1) - R_{Q_{21}} (J) = Q_{11} (J + 1) - R_{11} (J)$$

...permet de la situer avec un numérotage sûr, le calcul de ses raies pouvant se faire pour un grand nombre de valeurs de J .

Les six branches dues à la molécule $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$ étant classées, il reste à situer les branches isotopiques, ce qui peut constituer un moyen de confirmer l'analyse de la transition.

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

• A partir des résultats de l'analyse vibrationnelle effectuée par M. BIRON (tableau (1)), calculons le déplacement isotopique de vibration ; lequel est égal à la différence des origines des deux bandes.

$$\begin{cases} G(v) = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots \\ G_i(v) = \rho \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \rho^2 \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots \end{cases}$$

$$v_0 - v_{0i} = [G'(0) - G''(0)] - [G'_i(0) - G''_i(0)]$$

En effectuant un calcul au second ordre de $(v + 1/2)$, il vient :

Tableau 17 - Paramètres de la transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ (bande 0-0)
calculés par PARA, à partir des valeurs relatives
aux deux molécules de CuS.

Paramètre	Valeur (cm ⁻¹)	E.S. (cm ⁻¹)
ν_{00}	17924,343	0,002
ν_{00} (i)	17924,427	0,003
B'	0,17989	3 10 ⁻⁵
D'	1,73 10 ⁻⁷	0,06 10 ⁻⁷
γ	0,03842	0,00005
B''	0,18839	3 10 ⁻⁵
D''	1,58 10 ⁻⁷	0,06 10 ⁻⁷
a''	-0,63 10 ⁻⁷	0,2 10 ⁻⁷

(i): relatif à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$



$$\nu_0 - \nu_{0i} = (1 - \rho)(\omega'_e - \omega''_e) \frac{1}{2} - (1 - \rho^2)(\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e) \frac{1}{4}$$

numériquement, $\nu_0 - \nu_{0i} \approx -0,13 \text{ cm}^{-1}$.

• Le déplacement isotopique dû à la rotation peut être obtenu par la relation suivante

$$\nu_i - \nu_{0i} = \rho^2 (\nu - \nu_0)$$

ν étant la fréquence d'une raie quelconque. En effet, si les paramètres a , D' et D'' sont négligés, le déplacement isotopique rotationnel dépend seulement de ρ^2 .

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{\text{rot}} &= (\nu - \nu_0) - (\nu_i - \nu_{0i}) \\ &= (\nu - \nu_0) (1 - \rho^2) \end{aligned}$$

• En résumé, tenant compte des deux effets,

$$\nu_i = (\nu - \nu_0) \rho^2 + \nu_{0i}$$

le calcul des fréquences ν_i confirme l'observation de la branche $S_{R_{21}}^i$, et situe les branches $R_{Q_{21}}^i$, Q_{11}^i , dont les intensités sont notables. Il est possible d'observer quelques raies des autres branches isotopiques lorsqu'elles ne sont pas masquées par des superpositions, notamment sur les enregistrements mono-isotopiques.

Toutes les branches du spectre étant répertoriées et toutes les raies de la bande étant classées, l'estimation des paramètres est possible, à l'aide du programme PARA.

CALCUL DES PARAMETRES

Les paramètres calculées par PARA sont inscrits dans le tableau (17). Les données comprennent les six branches relatives à la molécule $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$, et les branches les plus intenses de la molécule isotopique. Les équations des branches "isotopiques" sont établies selon le même principe que lors des études précédentes.

Tableau 18 - Transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{1/2}$ bande (0-0).

Nombres d'onde mesurés des raies, en cm^{-1} .

J	$S_{R_{21}}^i$	$S_{R_{21}}^i$	$R_{Q_{21}}^i$	$R_{Q_{21}}^i$	Q_{11}^i	Q_{11}^i
7.5					17922.270	
8.5					921.940	
9.5					921.560	
10.5			17925.550*	17925.630*	17921.187	
11.5			925.550*	925.630*	920.806	
12.5					920.399	
13.5					919.960	
14.5	17931.248	17931.248			919.519	
15.5	931.546	931.546			919.063	
16.5	931.818	931.829			918.575	
17.5	932.080	932.080			918.072	
18.5	932.325	932.325	925.122		917.565	
19.5	932.553	932.552	924.990		917.020	
20.5	17932.758	17932.758	17924.850		17916.475	
21.5	932.949	932.948	924.663		915.906	
22.5	933.124	933.124	924.490		915.315	
23.5	933.280	933.280	924.275	924.380	914.730	
24.5	933.415	933.415	924.050	924.160	914.112	
25.5	933.542	933.542	923.820	923.940	913.475	17913.665
26.5	933.654	933.654	923.572	923.675	912.826	913.038
27.5			923.311	923.400	912.163	912.385
28.5			923.019	923.120	911.476	911.707
29.5			922.701	922.810	910.775	911.016
30.5			17922.383	17922.509	17910.059	17910.296
31.5	933.900*	933.900*	922.041	922.183	909.307	909.571
32.5	933.900*	933.900*	921.682	921.800	908.580	908.820
33.5			921.311	921.420	907.806	908.075
34.5			920.915	921.040	907.020	907.295
35.5			920.500	920.630	906.221	906.496
36.5			920.086	920.200	905.405	905.690
37.5	933.648	933.648	919.653	919.778	904.537	904.352
38.5	933.542	933.542	919.182	919.322	903.713	904.008
39.5	933.414	933.414	918.711	918.840	902.833	903.143
40.5	17933.280	17933.280	17918.208	17918.370	17901.940	17902.262
41.5	933.124	933.124	917.688	917.853	901.029	901.362
42.5	932.949	932.949	917.164	917.330	900.130	900.450
43.5	932.758	932.758	916.615	916.790	899.160	899.504
44.5	932.563	932.563	916.065	916.216	898.202	898.561
45.5	932.325	932.335	915.481	915.646	897.250	897.583
46.5	932.080		914.888	915.063	896.221	896.599
47.5	931.818		914.275		895.201	895.590
48.5	931.546		913.640		894.186	894.600
49.5	931.248		912.970		893.143	893.560
50.5	17930.933		17912.320	17912.520	17892.023	17892.490
51.5	930.604		911.597	911.830	891.001	891.431
52.5	930.257		910.895	911.105	889.909	890.348
53.5	929.888		910.189	910.414	888.800	889.267
54.5	929.500		909.432	909.679	887.659	888.140
55.5	929.087		908.665	908.930	886.509	886.999
56.5	929.673		907.897	908.170	885.350	885.826
57.5	928.232	928.270	907.109	907.370	884.161	884.662
58.5	927.770	927.820	906.288	906.590		883.471
59.5	927.290	927.350	905.477	905.757		
60.5	17926.802	17926.870	17904.640			
61.5	926.281		903.767			
62.5			902.880			
63.5			901.980			
64.5			901.029			
65.5			900.130			
66.5			899.162			
67.5			898.200			



*: Têtes

Tableau 18 (Suite)

J	P_{11}	P_{11}^i	R_{11}	R_{11}^i	Q_{P21}	Q_{P21}^i
7.5						
8.5			17925.130 *	17925.160 *		
9.5						
10.5						
11.5	17916.861					
12.5	916.066					
13.5	915.315					
14.5	914.500					
15.5	913.665					
16.5	912.826					
17.5	911.933					
18.5	911.105	17911.330				
19.5	910.220	910.414			17917.788	
20.5	17909.307	17909.550			17917.285	17917.428
21.5	908.351	908.618	923.820		916.758	916.861
22.5	907.430	907.700	923.580		916.213	916.379
23.5	906.496	906.751	923.360		915.645	915.813
24.5	905.477	905.770	923.093		915.060	915.220
25.5	904.500		922.814		914.469	914.640
26.5	903.496		922.509	922.609	913.851	914.014
27.5	902.481	902.790	922.210	922.310	913.225	913.407
28.5	901.430	901.740	921.900	921.983	912.578	912.772
29.5	900.360	900.731	921.549	921.644	911.933	912.120
30.5	17899.302	17899.632	17921.187	17921.287	17911.237	
31.5	898.202	898.561	920.806	920.910	910.534	
32.5	897.090	897.470	920.399	920.507	909.826	
33.5	895.984	896.370	919.960	920.110	909.095	
34.5	894.831	895.201	919.560	919.688	908.351	
35.5	893.660	894.065	919.120	919.242	907.571	
36.5	892.490	892.900	918.650	918.781	906.781	
37.5	891.320	891.735	918.170		905.972	
38.5	890.062	890.536	917.668		905.152	
39.5	888.880	889.300	917.164		904.320	
40.5	17887.640	17888.090	17916.615			
41.5	886.330	886.830	916.066			
42.5	885.072	885.550	915.481			
43.5	883.740	884.275	914.890			
44.5			914.320			
45.5			913.665			
46.5			913.038			
47.5			912.385			
48.5			911.707			
49.5			911.016			
50.5			17910.296			
51.5			909.590			
52.5			908.850			
53.5			908.075			
54.5			907.295			
55.5			906.496			
56.5			905.690			
57.5			904.852			
58.5			904.008			
59.5						
60.5						



*: Têtes

Le tableau (18) regroupe les résultats de mesure de toute la bande, selon les numérotages établis.

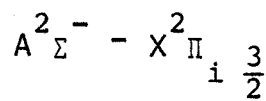
L'écart standard de l'ajustement obtenu est égal à $0,013 \text{ cm}^{-1}$. Cet ajustement est donc un peu plus précis que les précédents. Ce résultat est lié à la précision des mesures, laquelle est meilleure avec le dispositif d'excitation laser qu'avec celui de la cathode creuse.

COMPARAISONS AVEC L'ETUDE DE M. BIRON

Le spectre de l'iode qui nous a servi de référence est très précis, et nous constatons donc un écart systématique des valeurs de mesure de M. BIRON [19] voisin de $0,07 \text{ cm}^{-1}$ vers le rouge.

L'analyse vibrationnelle qu'il a effectuée est assez bien vérifiée par le déplacement isotopique de l'origine de la bande 0-0.

Nous confirmons l'attribution des branches $S_{R_{21}}$, $R_{Q_{21}}$, Q_{11} et P_{11} , ainsi que leurs numérotages. En revanche, nous pensons que M. BIRON a attribué à la branche R_{11} des raies qui appartiennent en réalité à la branche $R_{Q_{21}}^i$, et pour J élevé, à la branche $Q_{P_{21}}$. En conséquence, il a obtenu par traitement numérique une valeur erronée de γ , ce qui expliquerait qu'il manque une branche à son analyse : la branche $Q_{P_{21}}$. Sur ses enregistrements, une branche n'a donc pas été classée. Le manque de résolution a peut être empêché M. BIRON de faire cette observation ; les dispositifs expérimentaux à sa disposition étaient en effet moins résolvents que les nôtres.



Bande (0-1)

SPECTRE, CLASSEMENT DES TÊTES

Aspects du spectre

Le déplacement isotopique vibrationnel est très important, comparé à celui de la bande 0-0 de la même transition électronique. En conséquence, les têtes dues aux deux isotopes ne se superposent pas (figure (21)). Le spectre présente donc six têtes, au lieu de trois.

Une partie du dégradé rouge de cette bande se superpose à la bande 0-0 due à la composante $\Omega'' = 1/2$ de cette transition (figure (23)). Le nombre de raies de mesures en est partiellement diminué, mais cela ne gêne pas réellement l'analyse.

Attribution isotopique des têtes

Elle se fait conformément aux intensités relatives des têtes, et sachant la répartition théorique des branches (figures (3)).

De plus, le spectre mono-isotopique de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ confirme le résultat par simple comparaison visuelle avec le spectre global comme le montre la figure (21).

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_T ({}^S R_{21}) = 17\,524,06 \\ \nu_T ({}^R Q_{21}) = 17\,514,43 \\ \nu_T ({}^R_{11}) = 17\,513,93 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_T ({}^S R_{21}^i) = 17\,526,18 \\ \nu_T ({}^R Q_{21}^i) = 17\,516,62 \\ \nu_T ({}^R_{11}^i) = 17\,516,10 \end{array} \right.$$

Ces valeurs sont exprimées en cm^{-1} , et i est relatif à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$.



Figure 21 - Transition $A^2\Sigma_1^- - X^2\Pi_{3/2}$ bande (0-1) têtes R_{Q21} et R_{11} .

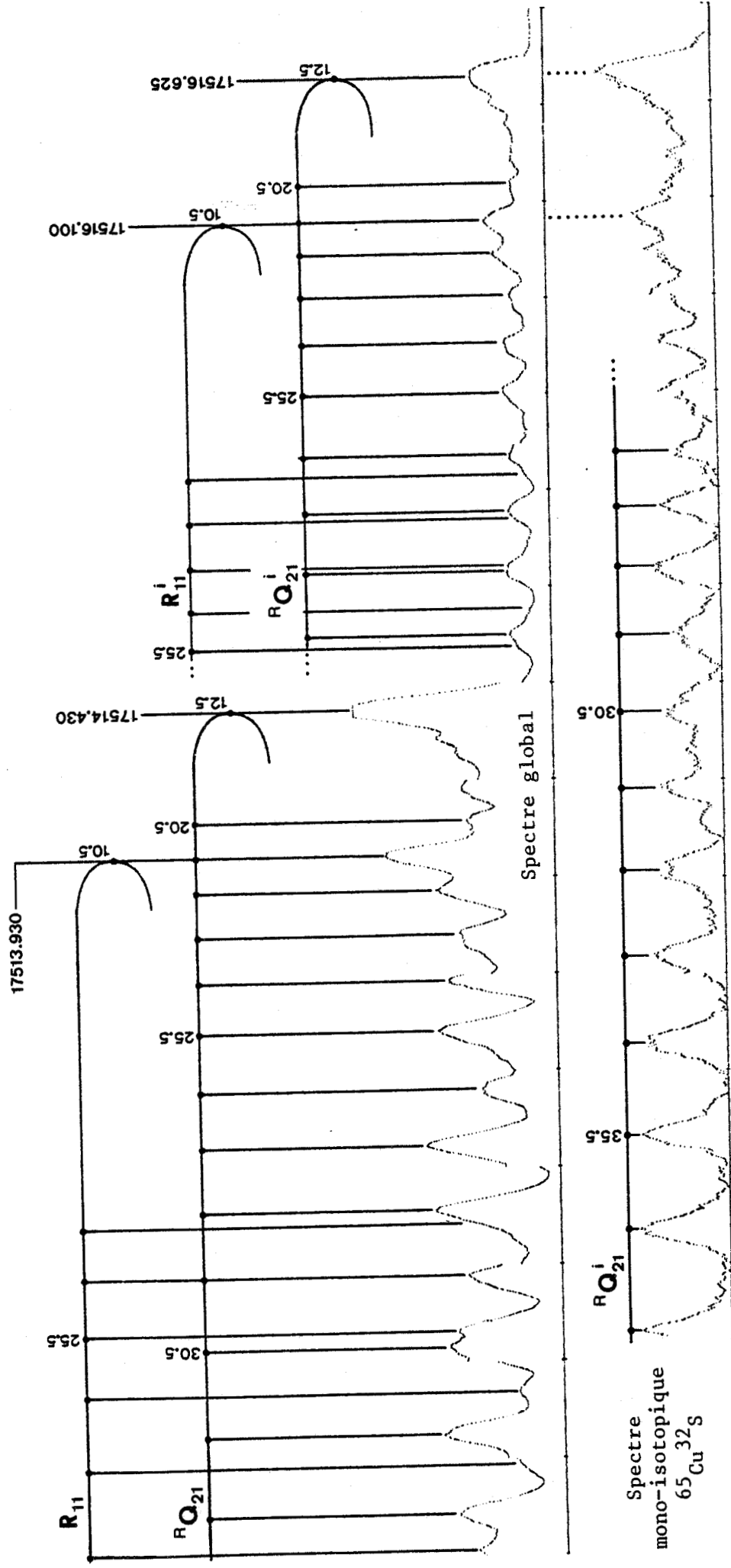
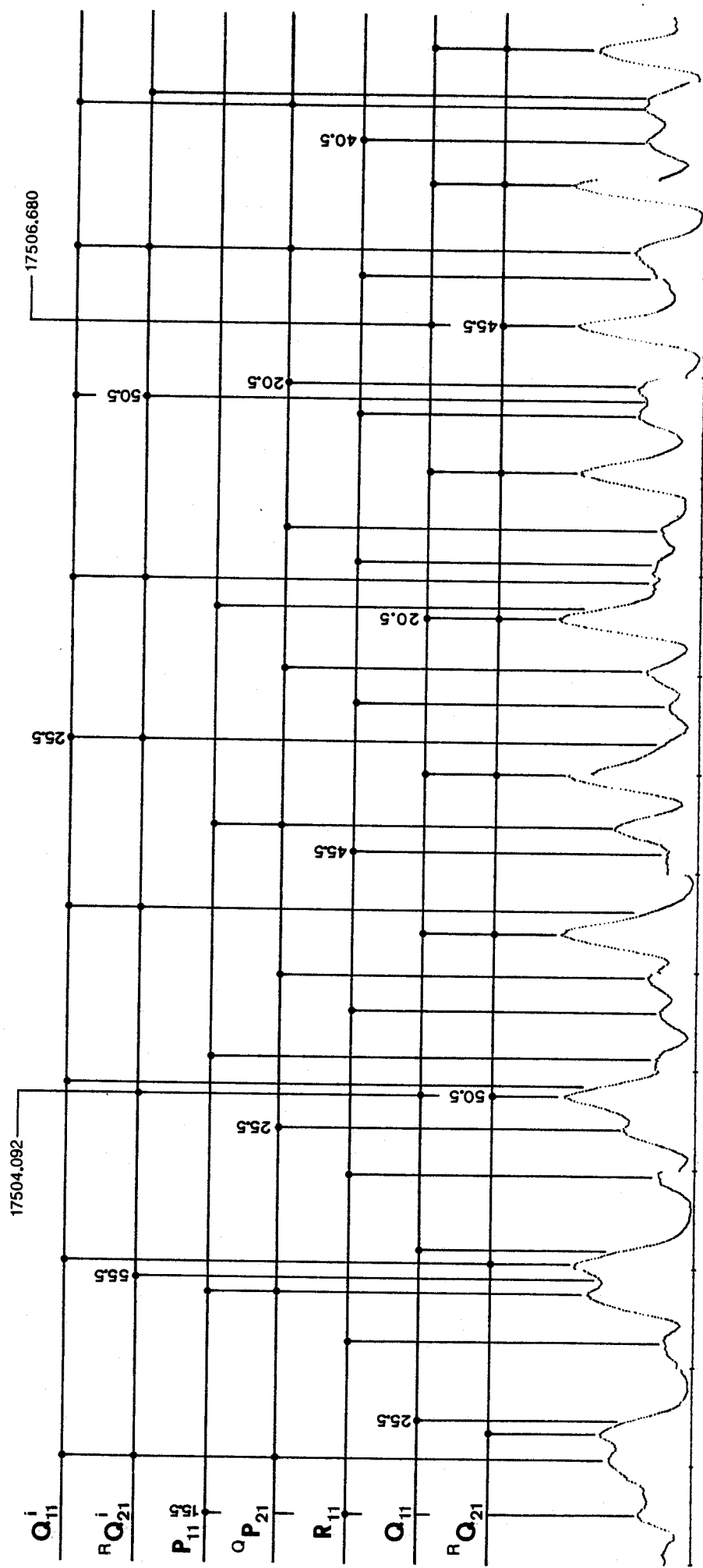


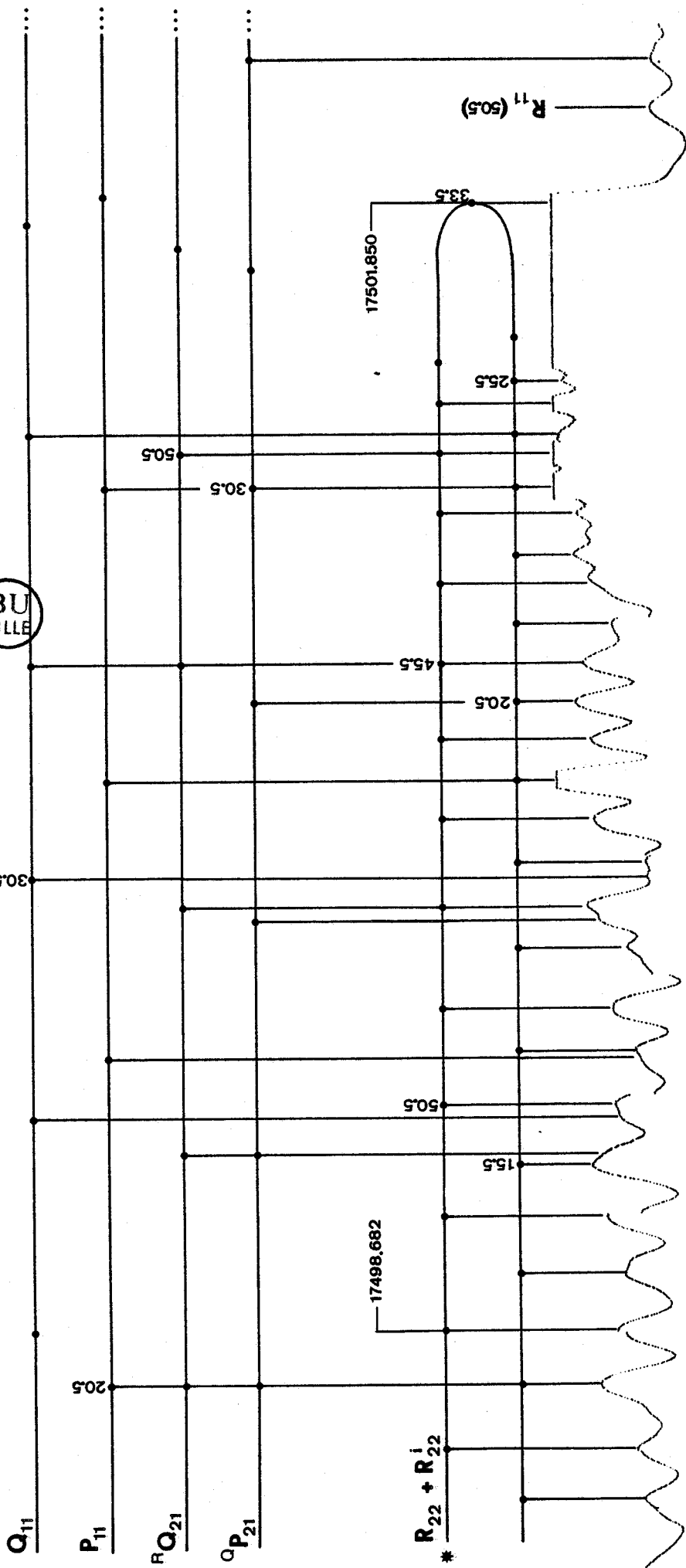
Figure 22 - Transition $A^2\Sigma_1^- - X^2\Pi_{3/2}$ bande (0-1) "dégradé".



Transition $A^2\Sigma_1^- - 2\Pi_{1/2}$ bande (0-0) têtes R22ee (*)

Transition $A^2\Sigma_1^- - 2\Pi_{3/2}$ bande (0-1) "dégradé"

BU
LILLE



la superposition des deux bandes donne un aspect irrégulier au spectre.
i : relatif à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$.

Figure 23

Calcul de J_T

Les expressions de J_T pour les branches $S_{R_{21}}$, $R_{Q_{21}}$, R_{11} sont celles établies pour la bande (0-0) de la même composante du système. Les paramètres intervenant dans ces expressions étant aussi les mêmes, sauf B'' dont la valeur est connue grâce aux études des transitions E-X et G-X, le calcul donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_T (S_{R_{21}}) = 38,5 \pm 1 \\ J_T (R_{Q_{21}}) = 13,5 \pm 1 \\ J_T (R_{11}) = 10,5 \pm 1 \end{array} \right.$$

L'incertitude étant majorée à 1, comme pour la bande (0-0) précédemment étudiée. Ces valeurs sont valables pour les deux isotopes, car

$$J_T (X) = J_T (X^i)$$

NUMEROTAGE DES BRANCHES

Branches $S_{R_{21}}$ et $R_{Q_{21}}$

- Les branches $S_{R_{21}}$ et $R_{Q_{21}}$ sont liées par la relation

$$S_{R_{21}} (J) - R_{Q_{21}} (J + 1) \approx 2 B'' (J + 1)$$

$$S_{R_{21}} (38,5) - R_{Q_{21}} (39,5) \approx 2 B'' (39,5)$$

La fréquence variant peu au voisinage de la tête $S_{R_{21}}$, le numérotage de la branche $R_{Q_{21}}$ est obtenu de façon sûre.

$$R_{Q_{21}} (39,5) = 17\,509,28 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$$

Expérimentalement, $R_{Q_{21}} (39,5) = 17\,509,302 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande étant intense, toutes ses raies se classent à partir de cette valeur.

• La même relation de combinaison permet de numérotter les raies de la branche $S_{R_{21}}$ dont $J < J_T$.

$$S_{R_{21}}(26,5) - R_{Q_{21}}(27,5) \approx 2 B''(27,5)$$

$$\begin{aligned} S_{R_{21}}(26,5) &= 17\,512,931 - 2 B''(27,5) \\ &= 17\,523,22 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

La valeur expérimentale de cette raie est : $17\,523,21 \text{ cm}^{-1}$.

Cette relation de combinaison étant approchée, il est préférable de ne pas l'appliquer au numérotage des raies $S_{R_{21}}$ dont $J > J_T$; elle risquerait de conduire à un résultat erroné, la valeur de J étant élevée. Le numérotage de ces raies sera obtenu par comparaison au spectre synthétique calculé par le programme PARA, connaissant le classement des autres branches.

Autres branches de la molécule principale

La superposition d'une autre bande sur le dégradé de la bande (figure (23)) empêche de situer a priori les branches ; même la branche d'allure particulière P_{11} ne peut être repérée. De plus, les superpositions de raies sont très nombreuses, sur tout le spectre.

En conséquence, ce sont les calculs par les relations de combinaison du tableau (5b) qui permettent de situer les branches, les valeurs des paramètres nécessaires étant connues avec précision, pour les deux niveaux à la fois.

• La relation

$$R_{11}(J) - R_{Q_{21}}(J) = -\gamma(J+1)$$

conduit au numérotage de la branche R_{11} , laquelle est partiellement superposée à la branche $R_{Q_{21}}$.

• La relation

$$R_{Q_{21}}(J) - Q_{11}(J) = (2B' + \gamma)(J + \frac{1}{2})$$

conduit au numérotage de la branche Q_{11} . Sur une large zone du spectre, les raies des branches $R_{Q_{21}}$ et Q_{11} sont superposées, comme le montre la figure (22).

- La relation

$$Q_{11}(J) - Q_{P_{21}}(J) = -\gamma J$$

conduit au numérotage de la branche $Q_{P_{21}}$.

- La relation

$$R_{Q_{21}}(J) - P_{11}(J) = (4B' + \gamma) J$$

conduit au numérotage de la branche P_{11} . Peu de raies de cette branche sont observables, en raison de la superposition des deux bandes.

Branches $S_{R_{21}}^i$ et $R_{Q_{21}}^i$

Le spectre mono-isotopique de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ met en évidence ces deux branches, qui sont liées par la relation de combinaison

$$S_{R_{21}}^i(J) - R_{Q_{21}}^i(J+1) = 2\rho^2 B''(J+1)$$

$$S_{R_{21}}^i(38,5) - R_{Q_{21}}^i(39,5) = 2\rho^2 B''(39,5)$$

$$R_{Q_{21}}^i(39,5) = 17\,511,55 \text{ cm}^{-1} \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$$

Expérimentalement, $R_{Q_{21}}^i(39,5) = 17\,511,539 \text{ cm}^{-1}$.

Cette branche étant intense, toutes ses raies sont classées, et l'application à nouveau de la relation de combinaison permet de numéroter les raies de la branche $S_{R_{21}}^i$ pour lesquelles $J < J_T$. Par exemple, le calcul donne

$$S_{R_{21}}^i(25,5) = 17\,525,117 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$$

Le nombre d'onde expérimental de cette raie est $17\,525,140 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les raies dont J est supérieur à J_T , nous obtiendrons le numérotage par comparaison avec le spectre synthétique, sachant le

Tableau 19 - Paramètres de la transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{i\frac{3}{2}}$

(bandes 0-0 et 0-1) calculés par PARA, à partir des données relatives aux deux molécules de CuS (cm^{-1}).

Paramètre	Valeur	Ecart standard
A-X ν_{00}	17924,343	0,0025
A-X ν_{00} (i)	17924,428	0,003
A B_0	0,17991	0,00003
A D_0	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$0,06 \cdot 10^{-7}$
A γ_0	0,03844	0,00005
A-X ν_{01}	17513,041	0,0025
A-X ν_{01} (i)	17515,247	0,0025
X B_1	0,18725	0,00003
X D_1	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$0,06 \cdot 10^{-7}$
X a_1	$-1,05 \cdot 10^{-6}$	$0,03 \cdot 10^{-6}$
X B_0	0,18841	0,00003
X D_0	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$0,06 \cdot 10^{-7}$
X a_0	$-0,6 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$

BU
LILLE

classement des autres branches.

Autres branches de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$

Le problème des superpositions exposé ci-dessus est encore plus marqué pour les branches dues à l'isotope 65, car elles sont peu intenses. Cependant, les valeurs des paramètres des deux niveaux vibrationnels sont assez précises pour que les relations de combinaison permettent à la fois de situer et numéroter ces branches.

L'application des relations de combinaison suivantes conduit respectivement au numérotage des branches R_{11}^i , Q_{11}^i , Q_{21}^i et P_{11}^i

$$\begin{aligned} R_{11}^i(J) - R_{Q_{21}^i}^i(J+1) &= -\rho^2 \gamma(J+1) \\ R_{Q_{21}^i}^i(J) - Q_{11}^i(J) &= \rho^2 (2B' + \gamma)(J + \frac{1}{2}) \\ Q_{11}^i(J) - Q_{P_{21}^i}^i(J) &= -\rho^2 \gamma J \\ R_{Q_{21}^i}^i(J) - P_{11}^i(J) &= \rho^2 (4B' + \gamma) J \end{aligned}$$

CALCUL DES PARAMETRES

Nous l'avons effectué à l'aide du programme PARA, en ajoutant les données des deux bandes (0-0 et 0-1) de la transition $^2\Sigma - ^2\Pi_{13/2}$, et selon la même méthode que lors de l'étude des transitions E-X et G-X. Afin de minimiser le nombre de paramètres à ajuster, les paramètres B_i , D_i et γ_i sont exprimés dans les équations des branches en fonction de B, D, γ , et ρ (rappel).

L'estimateur de l'ajustement obtenu est égal à $0,015 \text{ cm}^{-1}$, et les valeurs des paramètres, ainsi que leurs écarts-standards constituent le tableau (19).

Le tableau (20) résume les nombres d'onde mesurés des raies de toute la bande (0-1), classées et numérotées par branche.

Les valeurs des paramètres rotationnels de l'état $X^2\Pi_{13/2}$ sont en bon accord avec celles obtenues par l'étude des transitions G-X et E-X.

Tableau 20 - Transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ bande (0-1)

Nombres d'onde mesurés des raies, en cm^{-1} .

J	$S_{R_{21}}^i$	$S_{R_{21}}^i$	$R_{Q_{21}}$	$R_{Q_{21}}^i$	Q_{11}	Q_{11}^i
10.5					17510.054	17512.291
11.5					509.683	511.907
12.5			17514.431*	17516.625*	509.302	511.539
13.5			514.431*	516.625*	508.909	511.138
14.5					508.484	510.733
15.5	17520.543	17522.683			508.052	510.309
16.5	520.868	523.000			507.613	509.863
17.5	521.164	523.319			507.159	509.420
18.5	521.456	523.595			506.681	508.949
19.5	521.725	523.866			506.193	508.471
20.5	17521.986	17524.104			17505.699	17507.971
21.5	522.232	524.340			505.171	507.459
22.5	522.455	524.556			504.642	506.940
23.5	522.663	524.766	513.644	515.866	504.092	506.410
24.5	522.864	524.964	513.498	515.695	503.524	505.850
25.5	523.039	525.140	513.321	515.528	502.953	505.282
26.5	523.215	525.299	513.121	515.304	502.380	504.738
27.5	523.356	525.459	512.931	515.125		504.124
28.5	523.505	525.588	512.706	514.908		503.520
29.5	523.615	525.699	512.480	514.686	500.552	502.880
30.5	17523.726		17512.236	17514.409	17499.879	17502.249
31.5	523.848		511.934	514.158	499.250	
32.5	523.929		511.662	513.870	498.548	
33.5			511.368	513.580	497.841	
34.5			511.068	513.282	497.160	
35.5			510.735	512.964	496.460	
36.5			510.403	512.636		
37.5			510.054	512.291		
38.5	524.061*	526.181*	509.683	511.907		
39.5			509.302	511.539		
40.5			17508.909	17511.138		
41.5			508.484	510.733		
42.5	523.929		508.052	510.309		
43.5	523.848		507.613	509.863		
44.5	523.726		507.159	509.420		
45.5	523.615	525.699	506.681	508.949		
46.5	523.505	525.588	506.193	508.471		
47.5	523.356	525.459	505.699	507.971		
48.5	523.215	525.299	505.171	507.459		
49.5	523.039	525.140	504.642	506.928		
50.5	17522.864	17524.964	17504.092	17506.387		
51.5	522.663	524.766	503.524	505.826		
52.5	522.455	524.556	502.953	505.247		
53.5	522.232	524.340	502.353	504.728		
54.5	521.986	524.104	501.760	504.124		
55.5	521.725	523.866	501.140	503.459		
56.5	521.456	523.595	500.552			
57.5	521.164	523.319	499.871			
58.5	520.868	523.000	499.200			
59.5	520.543	522.683	498.528			
60.5	17520.221	17522.368	17497.840			
61.5	519.869	522.028	497.120			
62.5	519.505	521.674	496.389			
63.5	519.137	521.296	495.687			
64.5	518.734	520.906				
65.5	518.313	520.502				
66.5	517.907	520.070				
67.5	517.459	519.600				
68.5	517.000	519.181				
69.5		518.705				
70.5		17518.256				



*: Têtes

Tableau 20 (Suite)

J	P_{11}	P_{11}^i	R_{11}	R_{11}^i	$Q_{P_{21}}$	$Q_{P_{21}}^i$
10.5			17513.931*	17516.102*		
11.5						
12.5						
13.5	17504.201					
14.5	503.470	17505.774				
15.5	502.676	504.995				
16.5		504.200				17510.490
17.5		503.407				510.096
18.5		502.539				509.664
19.5						509.198
20.5	17498.528					17508.756
21.5	497.623				17506.000	508.302
22.5	496.750				505.523	507.800
23.5	495.850				504.978	507.304
24.5					504.492	506.795
25.5					503.974	506.230
26.5					503.427	505.720
27.5					502.854	505.160
28.5			511.530		502.249	504.612
29.5			511.280		501.640	503.991
30.5			17510.990		17501.040	17503.407
31.5			510.724		500.442	502.789
32.5			510.403		499.830	
33.5			510.043		499.180	
34.5			509.684		498.528	
35.5			509.302		497.844	
36.5			508.920		497.120	
37.5			508.550		496.440	
38.5			508.167		495.730	
39.5			507.700		495.016	
40.5			17507.310	17509.591	17494.220	
41.5			506.852	509.110		
42.5			506.389	508.663		
43.5			505.900	508.164		
44.5			505.408	507.680		
45.5			504.900	507.163		
46.5			504.377	506.660		
47.5			503.817	506.110		
48.5			503.266	505.563		
49.5			502.681	504.995		
50.5			17502.101	17504.423		
51.5				503.812		
52.5				503.230		
53.5						
54.5						
55.5						



*: Têtes

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE VIBRATIONNEL

• L'analyse vibrationnelle de M. BIRON permet de calculer le déplacement isotopique vibrationnel

$$v_{01} - v_{01}^i = [G'(0) - G''(1)] - [G'_i(0) - G''_i(1)]$$

En développant G selon les termes du premier et du second ordre de $(v + 1/2)$, il vient :

$$v_{01} - v_{01}^i = (1-\rho)[\omega'_e \cdot (\frac{1}{2}) - \omega''_e \cdot (\frac{3}{2})] + (\rho^2-1)[\omega'_e x'_e \cdot (\frac{1}{4}) - \omega''_e x''_e \cdot (\frac{9}{4})]$$

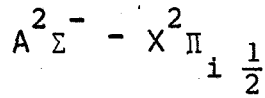
Les constantes vibrationnelles du tableau (1) impliquent :

$$v_{01}^i - v_{01} = 2,23 \text{ cm}^{-1}$$

• La valeur expérimentale de ce déplacement obtenue à partir des origines de la bande (tableau (19)) est :

$$v_{01}^i - v_{01} = 2,21 \text{ cm}^{-1} \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$$

Ce résultat confirme les valeurs des constantes vibrationnelles du tableau (1).



Bande (0-0)

ASPECTS DU SPECTRE

Têtes

Le schéma de répartition des branches de ce type de transition (figure (3a)) permet d'attribuer les têtes aux branches R_{22} , Q_{22} , et Q_{R12} , la tête la plus violette étant due à la branche R_{22} (figure (23)). L'attribution des deux autres têtes doit ensuite se faire selon les intensités relatives des deux branches (figure (3b)). La tête située à $17\,492,93 \text{ cm}^{-1}$ appartient donc à la branche Q_{22} , car elle est plus intense que celle toute proche et moins nette à $17\,492,60 \text{ cm}^{-1}$; cette dernière étant en conséquence la tête de la branche $Q_{R12}^{(i)}$ (figure (24)).

Branches

La simple observation du spectre permet, conformément aux répartitions théoriques des branches, et de leurs intensités relatives, de repérer les branches R_{22} , Q_{22} , Q_{12}^P , et P_{12}^O .

La branche R_{22} est isolée sur la partie la plus violette du spectre, et son observation n'est contrariée que par la présence de raies à J élevé de la bande 0-1 due à la transition $A^2 \Sigma^- - X^2 \Pi_{i3/2}$ (figure (23)).

La branche Q_{22} est intense et assez proche de la tête à $17\,492,93 \text{ cm}^{-1}$ (figure (24)).

Plus loin vers le rouge, lorsque l'intensité de la branche Q_{22} décroît, celle de la branche Q_{12}^P devient notable, permettant ainsi de situer cette dernière sans ambiguïté (figure (25)).

Enfin, la branche P_{12}^O , quoique moins intense que les deux précédentes, est repérable, à l'extrémité du dégradé, vers le rouge,



Figure 24 - Transition $A^2\Sigma_1^- - X^2\Pi_{1/2}$ bande (0-0) têtes "Q".

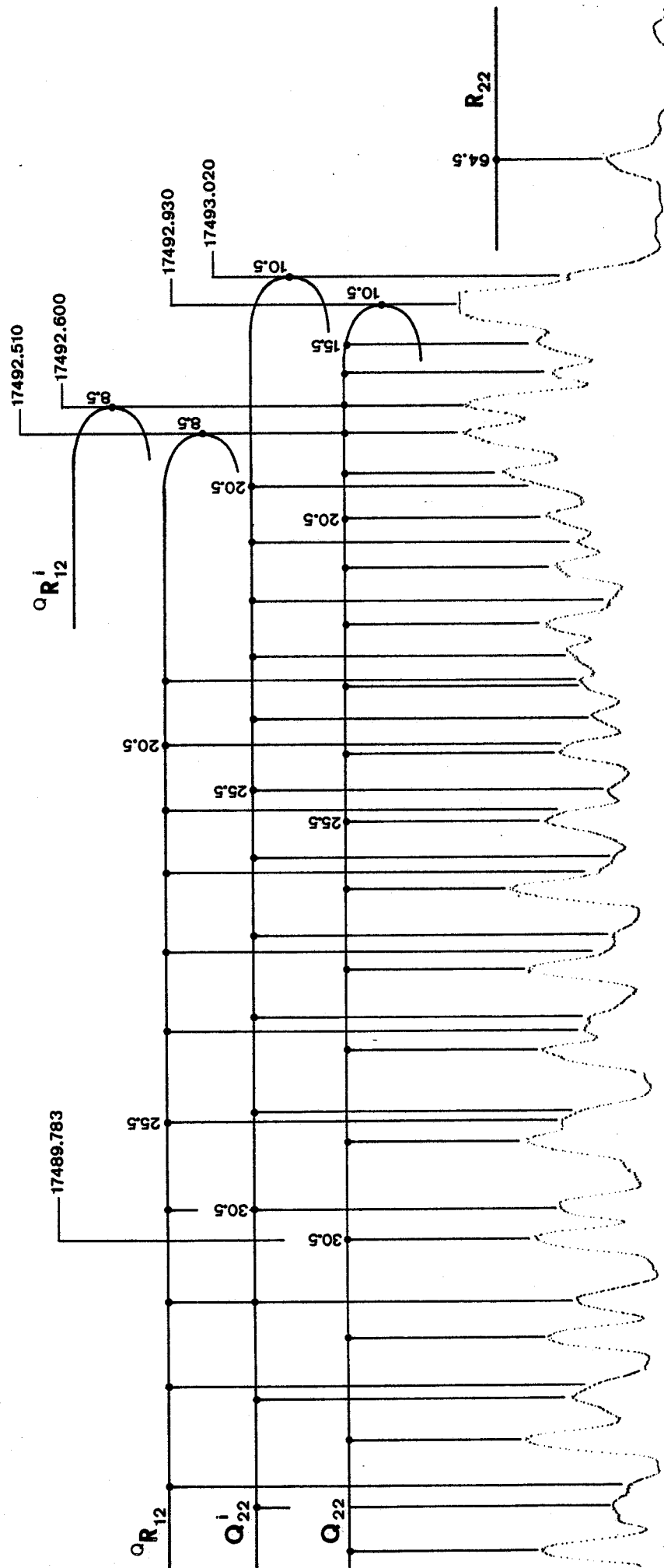
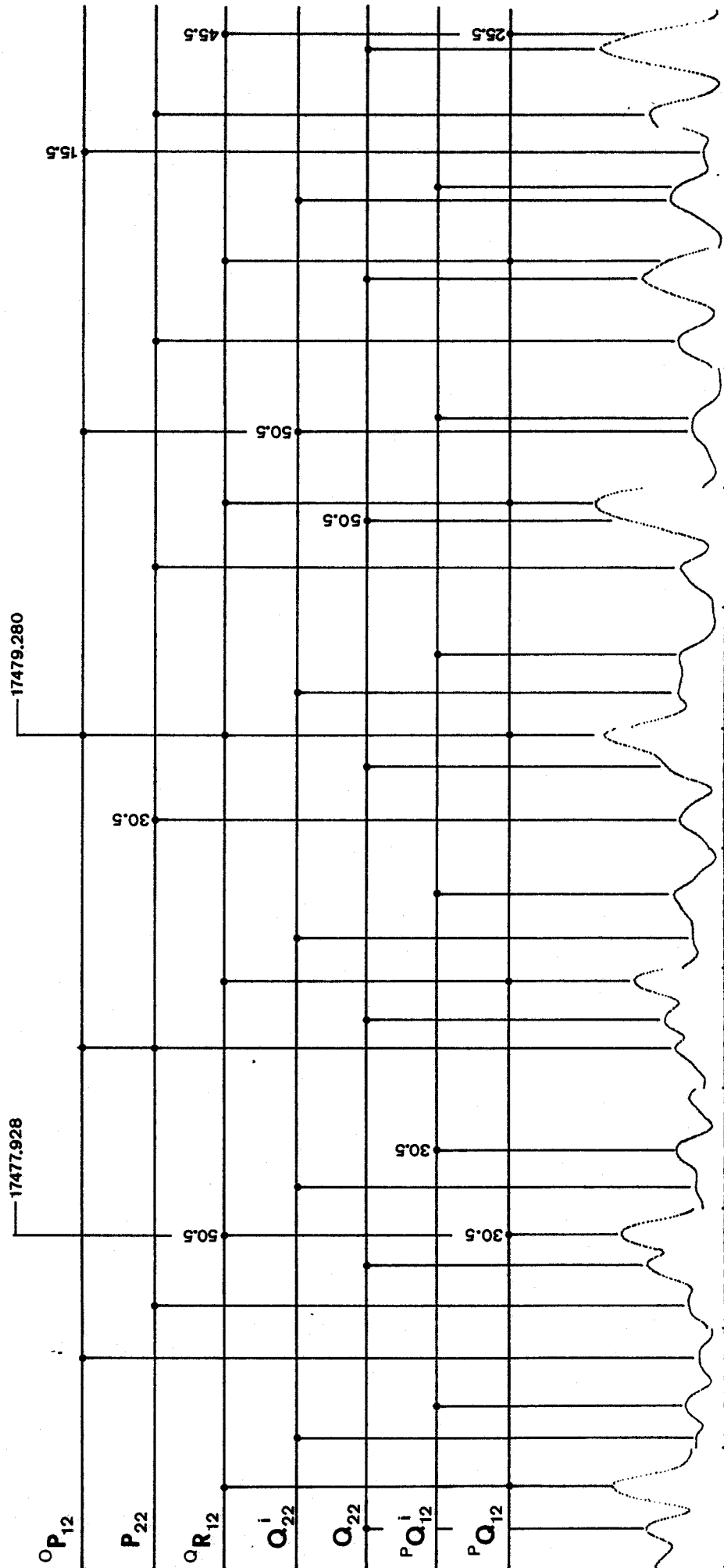


Figure 25 - Transition $A^2\Sigma_1^- - X^2\Pi_{1/2}$ bande (0-0) "dégradé".



BU
LILLE

car son allure est particulière. En effet, comme la branche P_{11} de la transition ${}^2\Sigma^- - {}^2\Pi_{i3/2}$, elle présente un espace plus important que les autres branches du spectre, entre deux raies consécutives (figure (25)), car son équation comprend un terme du premier degré de la forme $3BJ$.

ESTIMATIONS DE B'' , P ET J_T

Paramètre rotationnel B''

La recherche numérique d'un ajustement au second ordre de J pour la branche Q_{22} , et selon un numérotage arbitraire des raies, donne deux invariants : la fréquence de tête, et le coefficient $b \approx B' - B''$.

Ces deux résultats permettent de vérifier la bonne attribution de la tête Q_{22} , et le bon accord de B'' avec la valeur que prend ce paramètre dans l'état $X^2\Pi_{i3/2}$, ces valeurs étant en effet très voisines.

Paramètre de dédoublement p

La connaissance de p permet de débiter l'analyse, en calculant J_T . Il suffit d'une simple estimation de ce paramètre, laquelle peut se faire en calculant la différence des fréquences des têtes R_{22} et Q_{22} .

En limitant au second ordre les équations des branches (tableau (4b)) l'expression de ν_T établie au début du chapitre permet d'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_T (R_{22}) = \nu_{00} + \frac{15}{4} B' + \frac{5}{4} \gamma + \frac{p}{4} - \frac{(4B' - B'' + \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2})^2}{4(B' - B'')} \\ \nu_T (Q_{22}) = \nu_{00} + \frac{3}{4} B' + \frac{3}{4} \gamma - \frac{p}{4} - \frac{(2B' - B'' + \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2})^2}{4(B' - B'')} \end{array} \right.$$

Par conséquent,

$$\nu_T (R_{22}) - \nu_T (Q_{22}) = 3B' + \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2} + \frac{(6B' - 2B'' + \gamma)(-2B' - p)}{4(B' - B'')}$$

Il s'en suit l'expression de p :

$$p = \frac{[v_T(R_{22}) - v_T(Q_{22}) - 3B' - \frac{\gamma}{2}] \cdot 4(B' - B'') + 2B'(6B' - 2B'' + \gamma)}{4B' + \gamma}$$

En prenant les valeurs de B', B'' et γ du tableau (17), il vient :

$$p = 0,02 \text{ cm}^{-1}$$

En considérant comme indépendants les paramètres de l'expression de p, il est possible de calculer son incertitude Δp maximum.

$$\Delta p = \left| \frac{\partial p}{\partial v_T} \right| \Delta v_T + \left| \frac{\partial p}{\partial B'} \right| \Delta B' + \left| \frac{\partial p}{\partial B''} \right| \Delta B'' + \left| \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right| \Delta \gamma$$

Le résultat du calcul est :

$$\begin{aligned} \Delta p = & \frac{4(4B'' + \gamma) [v_T(R_{22}) - v_T(Q_{22})]}{(4B' + \gamma)^2} \Delta B' \\ & + 4 \frac{v_T(R_{22}) - v_T(Q_{22}) - 3B' - \frac{\gamma}{2} + 1}{4B' + \gamma} \Delta B'' \\ & + 4 \frac{(B'' - B') [v_T(R_{22}) - v_T(Q_{22})]}{(4B' + \gamma)^2} \Delta \gamma \\ & + \frac{8(B'' - B')}{4B' + \gamma} \Delta v_T \end{aligned}$$



En identifiant les incertitudes sur B', B'', et γ à trois fois leurs écarts standards, et en prenant Δv_T égale à $0,03 \text{ cm}^{-1}$, le calcul donne

$$\Delta p = 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

Calcul de J_T

En limitant les équations de branches aux termes d'ordre inférieur ou égal à deux en J, les expressions de J_T sont :

$$J_T (R_{22}) = - \frac{4B' - B'' + \frac{\gamma}{2} + \frac{p}{2}}{2(B' - B'')}$$

$$J_T (Q_{22}) = - \frac{2B' - B'' + \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2}}{2(B' - B'')}$$

$$J_T (Q_{R_{12}}) = - \frac{2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{p}{2}}{2(B' - B'')}$$

Numériquement,

$$\left\{ \begin{array}{l} J_T (R_{22}) = 33,5 \pm 1 \\ J_T (Q_{22}) = 10,5 \pm 1 \\ J_T (Q_{R_{12}}) = 8,5 \pm 1 \end{array} \right.$$

Les incertitudes sur J_T sont majorées à 1, afin de tenir compte de l'approximation faite sur les équations (limitation au second ordre).

NUMEROTAGE DES BRANCHES

Branches R_{22} , ${}^P Q_{12}$, P_{22}

Ces trois branches dépendent de p de la même façon, ainsi que le montrent les équations du tableau (4b). Leur numérotage relatif peut donc s'obtenir sans que p n'intervienne, sa valeur étant trop imprécise.

R_{22} et ${}^P Q_{12}$ sont liées par la relation

$$R_{22}(J) - {}^P Q_{12}(J) = (4B' + \gamma)(J + 1)$$

• En prenant $J = J_T(R_{22})$, et sachant que la fréquence des raies de R_{22} varie peu au voisinage de la tête, nous obtenons le numérotage de la branche ${}^P Q_{12}$.

$$\begin{aligned} {}^P Q_{12}(33,5) &= \nu_T(R_{22}) - (4B' + \gamma) \cdot (34,5) \\ &= 17\,475,71 \text{ cm}^{-1} \pm 0,05 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Expérimentalement, ${}^P Q_{12}(33,5) = 17\,475,744 \text{ cm}^{-1}$.

• Connaissant le numérotage de la branche ${}^P Q_{12}$, la même relation permet de numéroter les raies de la branche R_{22} pour lesquelles J est inférieur à J_T . Avec ${}^P Q_{12}(23,5) = 17\,482,435\text{ cm}^{-1}$, le calcul donne :

$$R_{22}(23,5) = 17\,501,06\text{ cm}^{-1} \pm 0,05\text{ cm}^{-1}$$

Expérimentalement, $R_{22}(23,5) = 17\,501,04\text{ cm}^{-1}$.

Le numérotage des raies de R_{22} pour lesquelles J est supérieur à J_T ne peut se faire pour cette même relation de combinaison, car elle est approchée, et ne tient pas compte des termes de distorsion, dont l'influence est notable à J élevé. De plus, la présence de la bande 0-1 due à l'autre composante du doublet $X^2\Pi_1$ gêne l'observation. Le numérotage de ces raies se fera donc par identification au spectre synthétique calculé par PARA, à partir des numérotages des autres branches.

• Les branches P_{22} et ${}^P Q_{12}$ sont liées par la relation :

$${}^P Q_{12}(J) - P_{22}(J) = -\gamma J$$

La valeur de γ est connue avec précision, et la relation de combinaison permet donc à la fois de situer et de numéroter la branche P_{22} . Avec ${}^P Q_{12}(30,5) = 17\,477,928\text{ cm}^{-1}$, le calcul donne :

$$P_{22}(30,5) = 17\,479,10\text{ cm}^{-1} \pm 0,05\text{ cm}^{-1}$$

La valeur expérimentale de cette raie est $17\,479,081\text{ cm}^{-1}$.

Branches Q_{22} , ${}^Q R_{12}$, ${}^O P_{12}$

Toutes les relations de combinaison reliant l'une quelconque de ces branches à l'une des trois déjà numérotées font intervenir le paramètre p . Or, sa valeur est à ce stade trop imprécise pour que le résultat conduise à des numérotages sûrs. Il est donc impératif de numéroter séparément les branches Q_{22} , ${}^Q R_{12}$ et ${}^O P_{12}$.

• Les branches Q_{22} et ${}^O P_{12}$ sont reliées par la relation

$$Q_{22}(J) - {}^O P_{12}(J) = (4B' + \gamma) J$$

Une partie des raies de ces deux branches est inscrite dans le tableau ci-dessous, selon un ordre croissant de J.

Numérotage des branches Q_{22} et ${}^0P_{12}$

Q_{22}	${}^0P_{12}$	J	$(4B' + \gamma) J$	$Q_{22}(\star) - (4B' + \gamma) J$
17490,956	17470,895	25,5	19,33	17471,08
90,686	69,844	26,5	20,09	470,32
90,410 *	68,823 *	27,5	20,84	469,57
90,114	67,770	28,5	21,60	468,81 *
89,783	66,690	29,5	22,36	468,05
89,448	65,617	30,5	23,12	467,29
89,103	64,496	31,5	23,88	466,53
88,727	63,381	32,5	24,63	465,78
88,344	62,244	33,5	25,39	465,02
.	.	34,5	26,15	464,26
.	.			
.	.			
.	.			
.	.			

(cm⁻¹) (cm⁻¹) (cm⁻¹) (cm⁻¹)

Sur la partie droite de ce tableau figure le résultat du calcul de $Q_{22}(\star) - (4B' + \gamma)J$, $Q_{22}(\star)$ étant une raie quelconque et arbitraire de la branche Q_{22} , et J prenant une suite de valeurs. Les paramètres B' et γ étant connus avec précision, l'incertitude absolue portant sur ces résultats est inférieure à $0,03 \text{ cm}^{-1}$. En conséquence, la comparaison avec les raies mesurées de la bande ${}^0P_{12}$ conduit au numérotage des deux branches.

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{22} (28,5) = 17\,490,410 \text{ cm}^{-1} \\ {}^0P_{12} (28,5) = 17\,468,823 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

• Le numérotage de la branche ${}^0R_{12}$ s'obtient à partir de celui de la branche Q_{22} , grâce à la valeur de γ

$${}^0R_{12} (J) - Q_{22} (J) = - \gamma (J + 1)$$

...ou bien encore à partir de la première relation de combinaison rigoureuse du tableau (4b).

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

Les formules établies pour la transition précédente $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{i3/2}$ bande (0-0), s'appliquent ; il suffit de changer les valeurs de ω_e'' et $\omega_e''x_e''$ (tableau (1)). En effectuant un calcul au second ordre de $(v + 1/2)$, le déplacement isotopique de vibration est égal à :

$$v_0 - v_0^i = - 0,10 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur est proche de celle calculée pour la bande (0-0) due à l'autre composante du doublet $X^2\Pi_i$, les valeurs de ω_e'' et $\omega_e''x_e''$ étant très semblables pour les deux composantes du fondamental.

Le déplacement isotopique de rotation s'exprime par (idem bande (0-0) de la composante $\Omega'' = 3/2$) :

$$\Delta v_{\text{rot}} = (v - v_0)(1 - \rho^2)$$

Les branches dues à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ peuvent être classées, voire numérotées, par le calcul du déplacement isotopique global. Les enregistrements mono-isotopiques confirment ce calcul, les branches Q_{12}^i et Q_{22}^i étant alors observables en totalité, sans superposition gênante de raies.

Les raies les plus intenses relatives à l'isotope 65 du cuivre sont repérables dans le spectre global par comparaison visuelle avec les enregistrements sélectifs.

CALCUL DES PARAMETRES

Nous l'avons effectué à l'aide du programme PARA, en introduisant les données relatives aux deux types (isotopiques) de molécules. Les équations relatives à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ s'établissent selon le même principe que lors de l'étude des bandes précédentes, tenant compte du rapport isotopique entre paramètres de dédoublement et de rotation, afin

Tableau 21 - Paramètres de la transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$
 (bande 0-0) calculés par PARA, à partir des
 valeurs relatives aux deux molécules de CuS.

Paramètre	Valeur (cm^{-1})	E.S. (cm^{-1})
ν_{00}	17491,769	0,0025
ν_{00} (i)	17491,861	0,003
B'	0,17999	0,00003
D'	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$0,06 \cdot 10^{-7}$
γ	0,03857	0,00004
B''	0,18828	0,00003
D''	$1,71 \cdot 10^{-7}$	$0,06 \cdot 10^{-7}$
P	0,0152	0,0001
P_J	$-3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$

BU
LILLE

i : relatif à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$

Paramètre	Valeur (cm^{-1})	E.S. (cm^{-1})
ν_{00}	17491,769	0,0025
ν_{00} (i)	17491,862	0,003
B'	0,17999	0,00003
D'	$1,87 \cdot 10^{-7}$	$0,06 \cdot 10^{-7}$
γ	0,03857	0,00004
B''	0,18828	0,00003
D''	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$0,06 \cdot 10^{-7}$
P	0,01507	0,00004

de minimiser le nombre de paramètres à ajuster.

L'estimateur de l'ajustement obtenu est égal à $0,015 \text{ cm}^{-1}$, et les valeurs des paramètres, ainsi que leurs écarts-standards constituent le tableau (21). Dans ce tableau figurent les résultats de l'ajustement avec, puis sans le paramètre p''_J . La valeur de p''_J étant faible, sa suppression conduit à une même qualité de l'ajustement, et permet une meilleure définition de p'' .

Le tableau (22) contient les fréquences de mesure des raies de toute la bande, classées et numérotées par branche.

COMPARAISON AVEC L'ANALYSE DE M. BIRON

M. BIRON [19] a analysé les deux bandes 0-0 de cette transition, selon l'ordre ici présenté, en commençant par la composante 3/2 du système A-X.

Par conséquent, les erreurs commises sur l'étude de la première se sont répercutées sur l'analyse de la seconde. Cela expliquerait, le manque de résolution aidant, qu'il n'a classé, pour cette bande ci, que cinq branches relatives à la molécule principale.

Tableau 22 - Transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{i\frac{1}{2}}$ bande (0-0)

Nombres d'onde mesurés des raies, en cm^{-1} .

J	R_{22}	R_{22}^i	Q_{22}	Q_{22}^i	Q_{R12}	Q_{R12}^i
8.5					17492.510*	17492.600*
9.5						
10.5			17492.930*	17493.020*		
11.5			492.930*	493.020*		
12.5	17498.180					
13.5	498.528					
14.5	498.844					
15.5	499.147					
16.5	499.463	17499.463	492.690			
17.5	499.754	499.723	492.597			
18.5	499.980	499.960	492.491			
19.5	500.242	500.242	492.335			
20.5	17500.442	17500.442	17492.216			
21.5	500.658	500.658	492.042		491.183	
22.5	500.858	500.858	491.844		490.956	
23.5	501.040	501.040	491.650		490.686	
24.5	501.170	501.170	491.419	491.541	490.450	
25.5			491.183	491.280	490.180	
26.5			490.956	491.060	489.888	
27.5			490.686	490.800	489.579	
28.5			490.410	490.530	489.270	489.390
29.5			490.114	490.210	488.920	489.060
30.5			17489.783	17489.930	17488.558	17488.711
31.5			489.448	489.540	488.203	488.335
32.5			489.103	489.250	487.825	487.948
33.5	501.850*	501.850*	488.727	488.870	487.403	487.536
34.5			488.344	488.500	486.976	487.103
35.5			487.950	488.090	486.520	486.698
36.5			487.535	487.670	486.060	486.244
37.5			487.103	487.250	485.600	485.790
38.5			486.653	486.810	485.110	485.309
39.5			486.181	486.330	484.660	484.790
40.5			17485.703	17485.850	17484.134	17484.270
41.5	501.283	501.283	485.187	485.338	483.575	483.734
42.5	501.131	501.117	484.663	484.825	482.999	483.204
43.5	500.971	500.971	484.134	484.328	482.435	482.635
44.5	500.789	500.773	483.575	483.758	481.842	482.024
45.5	500.552	500.552	482.999	483.204	481.221	481.417
46.5	500.336	500.336	482.435	482.635	480.583	480.817
47.5	500.112	500.112	481.842	482.024	479.951	480.171
48.5	499.871	499.871	481.221	481.418	479.311	479.525
49.5	499.584	499.584	480.582	480.818	478.631	478.864
50.5	17499.314	17499.314	17479.900	17480.170	17477.928	17478.158
51.5	498.994	499.015	479.250	479.435	477.223	477.451
52.5	498.682	498.700	478.527	478.750	476.478	476.714
53.5	498.347	498.380	477.844	478.060	475.744	475.978
54.5	498.006	498.020	477.109	477.320	474.970	475.241
55.5	497.623	497.650	476.351	476.580	474.182	474.457
56.5	497.231	497.260	475.587	475.842	473.401	473.669
57.5	496.819	496.860	474.818	475.084	472.582	
58.5	496.389	496.440	474.023	474.317	471.738	
59.5	495.940	495.995	473.226	473.529	470.893	
60.5	17495.494	17495.550	17472.418	17472.689	17470.031	
61.5	495.000	495.040	471.560	471.881	469.148	
62.5	494.510	494.605	470.707	471.015	468.245	
63.5	494.000	494.070	469.844	470.167	467.324	
64.5	493.420		468.918		466.398	
65.5			467.988		465.452	
66.5			467.061			
67.5			466.117			
68.5			465.150			
69.5			464.172			
70.5			17463.163			
71.5			462.130			
72.5			461.107			
73.5			460.049			
74.5			458.981			
75.5			457.885			
76.5			456.785			
77.5			455.669			

*: Têtes

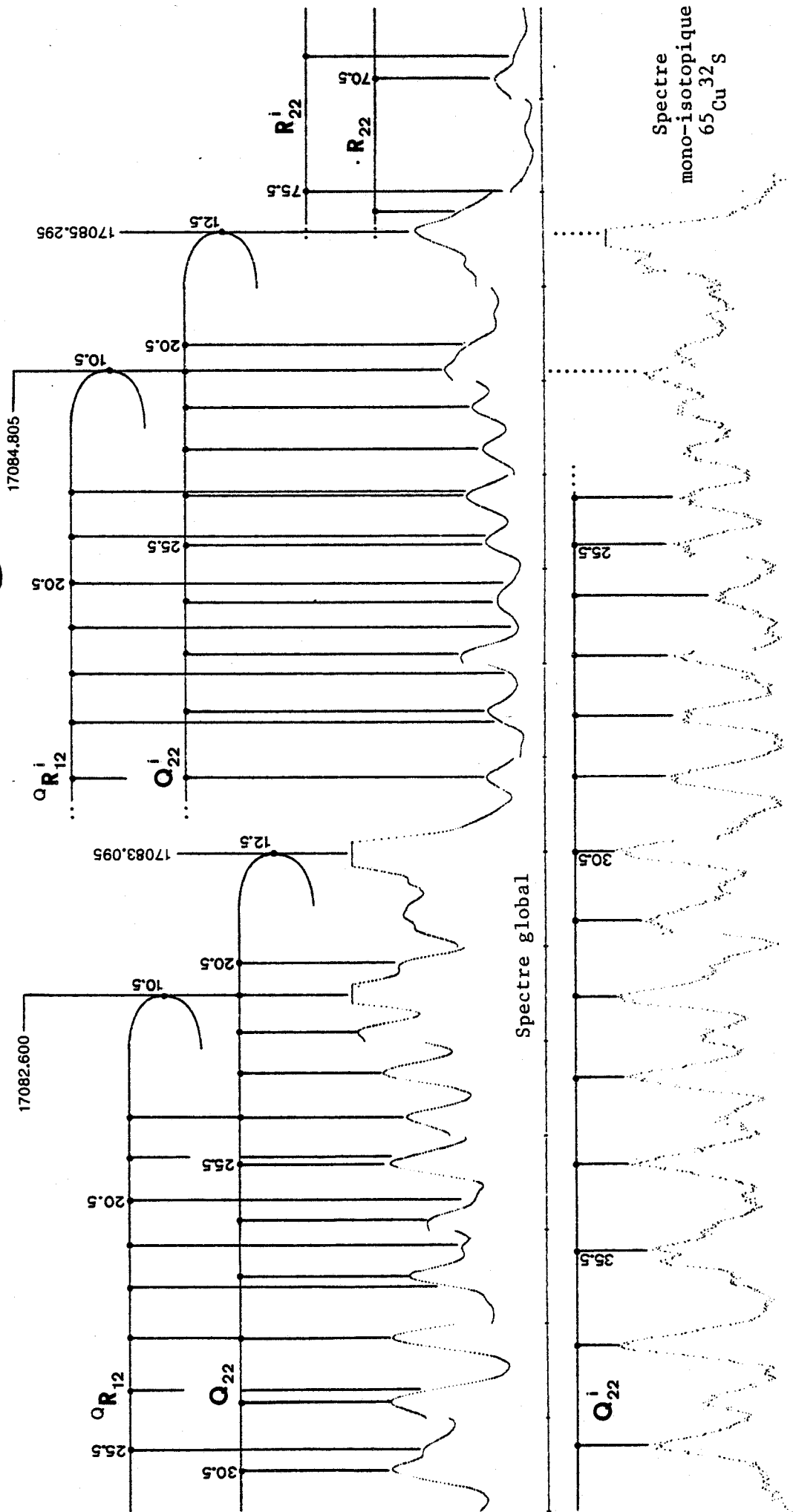


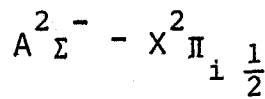
Tableau 22 (Suite)

J	P ₂₂	P ⁱ ₂₂	P _{Q12}	P ⁱ _{Q12}	O _{P12}	O ⁱ _{P12}
8.5						
9.5						
10.5						
11.5						
12.5						
13.5						
14.5						
15.5	17487.246					
16.5	486.799					
17.5	486.360				17479.310	
18.5	485.910				478.444	
19.5	485.430				477.585	
20.5	17484.952				17476.643	
21.5	484.423				475.743	
22.5	483.897				474.821	
23.5	483.368		17482.435		473.839	
24.5	482.818		481.842		472.873	
25.5	482.223		481.221		471.881	
26.5	481.648		480.582		470.895	
27.5	481.036		479.951		469.844	
28.5	480.405		479.280	17479.525	468.823	
29.5	479.774		478.631	478.864	467.771	
30.5	17479.081		17477.928	17478.158	17466.690	
31.5	478.444		477.224	477.451	465.616	17465.972
32.5	477.736		476.478	476.714	464.495	464.375
33.5	477.001		475.744	475.978	463.381	463.768
34.5	476.290		474.967	475.241	462.244	462.571
35.5	475.550		474.184	474.466	461.107	461.490
36.5	474.818	17475.086	473.395	473.669	459.924	460.351
37.5	474.023	474.308	472.576	472.874	458.749	
38.5	473.226	473.530	471.738	472.038	457.520	
39.5	472.417	472.695	470.895	471.205	456.312	
40.5	17471.560	17471.884	17470.029	17470.364	17455.052	
41.5	470.750	471.080	469.145	469.466	453.816	
42.5	469.883	470.212	468.245	468.581	452.574	
43.5	469.024	469.330	467.324	467.682	451.290	
44.5	468.114	468.450	466.398	466.730		
45.5	467.227	467.590	465.453	465.810		
46.5	466.292	466.614	464.496	464.875		
47.5	465.314	465.670	463.506	463.885		
48.5	464.354	464.745	462.509	462.893		
49.5	463.381	463.768	461.490	461.885		
50.5	17462.405	17462.790	17460.454	17460.852		
51.5	461.390	461.800	459.397	459.820		
52.5	460.351		458.323	458.749		
53.5	459.303		457.241	457.695		
54.5	458.277		456.135	456.598		
55.5	457.184		455.052	455.520		
56.5	456.063		453.857			
57.5	454.950		452.719			
58.5	453.847		451.555			
59.5	452.680					
60.5	17451.489					
61.5						
62.5						
63.5						
64.5						
65.5						



Figure 26 - Transition $A^2\Sigma_1^- - X^2\Pi_{1/2}$ bande (0-1) têtes "Q".





Bande (0-1)

SPECTRE, CLASSEMENT DES TÊTES

Aspects du spectre

Il présente six têtes, nettes et très bien séparées. Comme pour l'autre bande 0-1 du système, le déplacement isotopique est important, et il n'y a donc pas superposition des têtes appartenant aux deux types isotopiques de molécules.

La figure (26) met en évidence le déplacement isotopique vibrationnel, car elle visualise les têtes proches de l'origine.

La bande (1-2) relative à la même composante ($\Omega = 1/2$) du système se superpose au dégradé vers le rouge du spectre, et la bande (0-2) due à la composante ($\Omega = 3/2$) se superpose à la partie violette (figure (12)).

La figure (27) montre une partie du dégradé de la bande (0-1) où les superpositions de raies sont peu nombreuses, permettant une mise en évidence des principales branches, pour les deux molécules de CuS.

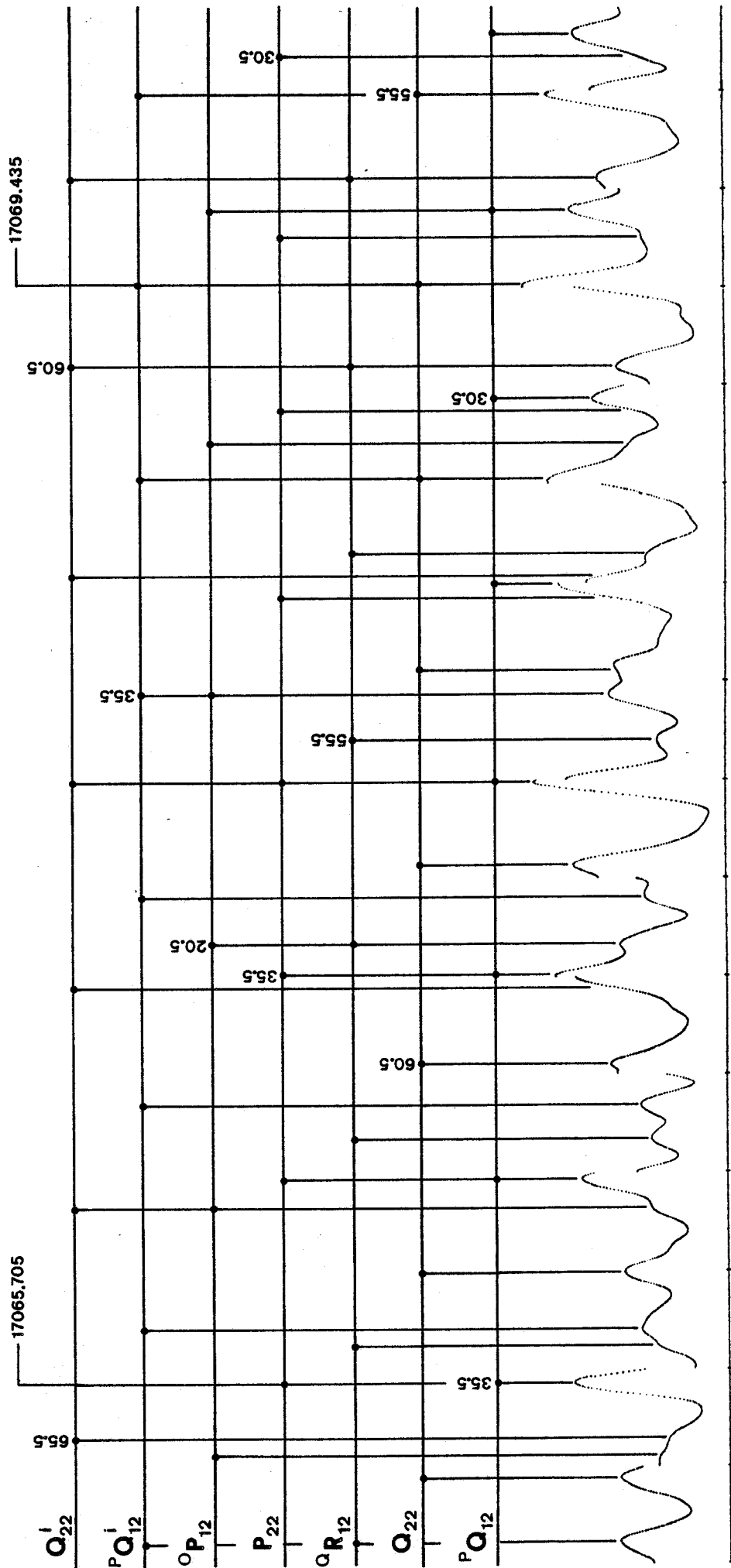
Attribution des têtes

Elle se fait conformément à la répartition théorique des branches (figure (3)), et en fonction du rapport isotopique des intensités des raies entre les deux molécules.

Le spectre mono-isotopique de la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ confirme l'attribution isotopique des têtes par comparaison avec le spectre global, comme le montre, par exemple, la figure (26).

Les nombres d'onde en cm^{-1} des têtes sont :

Figure 27 - Transition $A^2\Sigma_1^- - X^2\Pi_{1/2}$ bande (0-1) "dégradé".



$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_T (R_{22}) = 17\,093,335 \\ \nu_T (Q_{22}) = 17\,083,095 \\ \nu_T ({}^Q R_{12}) = 17\,082,605 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_T (R_{22}^i) = 17\,095,420 \\ \nu_T (Q_{22}^i) = 17\,085,295 \\ \nu_T ({}^Q R_{12}^i) = 17\,084,800 \end{array} \right.$$

Calcul de J_T

Les expressions approchées de J_T pour les trois branches formant tête ont été établies pour l'étude de la bande (0-0) de la même composante du système.

Les valeurs de B' et γ intervenant dans ces relations sont connues avec précision, mais les valeurs de B'' et p , en revanche, doivent être estimées. p est faible devant B , et il évolue peu d'un niveau vibrationnel à l'autre. En conséquence, prendre $p(v = 1) \approx p(v = 0)$ ne change pas le calcul de J_T . Le paramètre B'' est le même (aux incertitudes du calcul près) pour les deux niveaux $v'' = 0$ de l'état fondamental. Sachant que les valeurs de ω_e'' et $\omega_e'' x_e''$ pour les deux composantes du doublet X sont peu différentes, les valeurs des paramètres $B''(v'' = 1)$ sont aussi très voisines. En effet, B et les constantes vibrationnelles sont liés par les relations (cf. chapitre I):

$$B(v) = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\alpha_e = \frac{6 [\sqrt{\omega_e x_e} B_e^3 - B_e^2]}{\omega_e}$$

Par conséquent,

$$\left\{ \begin{array}{l} J_T (R_{22}) = 38,5 \pm 1 \\ J_T (Q_{22}) = 12,5 \pm 1 \\ J_T ({}^Q R_{12}) = 10,5 \pm 1 \end{array} \right.$$

Les incertitudes sont majorées à 1, afin de tenir compte des diverses approximations qui ont été faites.

NUMEROTAGE DES BRANCHES

Branches Q_{22} et ${}^P Q_{12}$

- Les branches R_{22} et Q_{22} sont liées par la relation :

$$R_{22} (J) - Q_{22} (J) = 3 B' + \frac{\gamma}{2} + (2B' + p) J$$

$$R_{22}(J_T=38,5) - Q_{22}(38,5) = 3 B' + \frac{\gamma}{2} + (2B' + p) \cdot 38,5$$

$$Q_{22} (38,5) = 17\,078,36 \text{ cm}^{-1}$$

La branche Q_{22} est la plus intense sur une large zone du spectre, et l'attribution de ses raies est donc sans équivoque. Ce qui permet un numérotage sûr de toute la branche même si la valeur de p est approchée.

Théoriquement, cette même relation de combinaison permet le numérotage des raies de la branche R_{22} , mais la superposition avec la bande 0-2 de l'autre composante du système rend peu sûre l'attribution des raies.

- Le numérotage de la branche ${}^P Q_{12}$ s'obtient de façon très sûre à l'aide de la relation suivante, car les valeurs des paramètres B' et γ sont précises.

$$R_{22} (J) - {}^P Q_{12} (J) = (4B' + \gamma)(J + 1)$$

$$v_T(R_{22}) - {}^P Q_{12}(38,5) = (4B' + \gamma)(39,5)$$

La valeur expérimentale de ${}^P Q_{12}(38,5)$ est $17\,063,544 \text{ cm}^{-1}$. Cette branche étant très intense, toutes ses raies sont ainsi classées. En effet, bien que cette relation de combinaison soit approchée, et moins bien vérifiée par l'expérience que la précédente, le numérotage est néanmoins sûr.

Branches Q_{22}^i et $P_{Q_{12}}^i$

Le spectre mono-isotopique met en évidence ces deux branches. Les deux relations de combinaison appliquées aux numérotages précédents deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{22}^i(J) - Q_{22}^i(J) = \rho^2 \cdot [3B' + \frac{\gamma}{2} + (2B' + p) J] \\ R_{22}^i(J) - P_{Q_{12}}^i(J) = \rho^2 (4B' + \gamma)(J + 1) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_T(R_{22}^i) - Q_{22}^i(38,5) = \rho^2 [3B' + \frac{\gamma}{2} + (2B' + p) \cdot (38,5)] \\ \nu_T(R_{22}^i) - P_{Q_{12}}^i(38,5) = \rho^2 (4B' + \gamma) \cdot (39,5) \end{array} \right.$$

La première des deux relations conduit au numérotage de la branche Q_{22}^i , et la seconde à celui de la branche $P_{Q_{12}}^i$; les valeurs expérimentales correspondantes sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{22}^i(38,5) = 17\,080,660 \text{ cm}^{-1} \\ P_{Q_{12}}^i(38,5) = 17\,065,931 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Spectre synthétique et numérotage des autres branches

• En ajoutant à la bande 0-0 de la même composante ($\Omega'' = 1/2$) du système les données établies ci-dessus, le programme PARA calcule le spectre synthétique complet de la bande, et permet une première estimation des paramètres. Les données sont introduites selon le même schéma que pour la composante ($\Omega'' = 3/2$).

En observant leurs équations, nous pouvons remarquer que les branches Q_{22} et $P_{Q_{12}}$ dépendent de p selon des signes opposés. Par conséquent, il suffit d'ajouter à la bande 0-0 les branches Q_{22} , $P_{Q_{12}}$, Q_{22}^i et $P_{Q_{12}}^i$ appartenant à la bande 0-1 pour obtenir une bonne estimation du spectre synthétique. En effet, le paramètre de dédoublement $p(v'' = 1)$ est alors bien défini. Il en va de même des autres paramètres de ce

Tableau 23 - Paramètres de la transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{1/2}$ (bandes 0-0 et 0-1) calculés par PARA, à partir des données relatives aux deux molécules de CuS (cm^{-1}).

Paramètre	Valeur	Ecart Standard
A-X ν_{00}	17491,769	0,0025
A-X ν_{00} (i)	17491,862	0,003
A B_0	0,17999	0,00002
A D_0	$1,91 \cdot 10^{-7}$	$0,03 \cdot 10^{-7}$
A γ	0,03851	0,00003
A-X ν_{01}	17081,762	0,002
A-X ν_{01} (i)	17083,956	0,002
X P_1	0,01497	0,00003
X B_1	0,18710	0,00002
X D_1	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$0,03 \cdot 10^{-7}$
X P_0	0,01509	0,00004
X B_0	0,18828	0,00002
X D_0	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$0,03 \cdot 10^{-7}$



niveau, pourvu que le nombre de valeurs par branche soit suffisant.

• La comparaison des enregistrements de la bande avec le spectre synthétique permet de numérotter les autres branches. Pour cela, il convient d'ajouter par étapes les raies expérimentales en très bon accord avec le calcul aux données initiales, et de vérifier que la valeur des paramètres demeure presque constante.

Les numérotages ainsi obtenus sont aussi sûrs que s'ils avaient été réalisés à l'aide des relations de combinaison. En effet, le programme opère à l'aide de toutes les équations de branches, et ces dernières contiennent implicitement toutes les relations de combinaison possibles.

CALCUL DES PARAMETRES

Le calcul par PARA des paramètres relatifs aux deux bandes complètes conduit aux résultats du tableau (23). L'estimateur de l'ajustement obtenu est égal à $0,015 \text{ cm}^{-1}$.

Les nombres d'onde des raies de la bande 0-1 sont inscrits dans le tableau (24).

Remarque : Nous avons classé plus de raies appartenant à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$ que de raies dues à la molécule principale dans la partie dégradée de la bande, bien que l'isotope 65 du cuivre soit le moins abondant (tableau (24)). Ceci est dû au fait que la fenêtre spectrale a permis, lors de l'enregistrement mono-isotopique du spectre, l'élimination quasi-totale de la bande (1-2) de la transition $^2\Sigma^- - ^2\Pi_{i3/2}$, laquelle se superpose au spectre global, et gêne l'observation des raies de la molécule $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$ (figure (12)).

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DE VIBRATION

La différence des origines des bandes pour les deux isotopes donne :

$$\nu_{01}^i - \nu_{01} = 2,19 \text{ cm}^{-1} \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$$

Tableau 24 - Transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi_{i\frac{1}{2}}$ bande (0-1)

Nombres d'onde mesurés des raies, en cm^{-1} .

J	R_{22}	R_{22}^i	Q_{22}	Q_{22}^i	Q_{R12}	Q_{R12}^i
10.5					17082.605*	17084.800*
11.5						
12.5			17083.095*	17085.295*		
13.5	17088.770					
14.5	089.102					
15.5	089.443	17091.565				
16.5	089.768	091.915				
17.5	090.125	092.190				
18.5	090.387	092.498				
19.5	090.680	092.770				
20.5	17090.946	17093.060				
21.5	091.229	093.310		084.789		
22.5	091.450	093.560	082.461	084.667		
23.5	091.680	093.795	082.322	084.511		
24.5	091.925	094.015	082.163	084.353		
25.5	092.121	094.215	082.002	084.189	080.977	083.190
26.5	092.303	094.400	081.786	083.995	080.740	082.979
27.5	092.480	094.550	081.598	083.791	080.495	082.695
28.5	092.630	094.710	081.382	083.572	080.271	082.448
29.5	092.771	094.840	081.155	083.362	079.992	082.161
30.5	17092.895	17094.970	17080.916	17083.108	17079.671	17081.883
31.5			080.656	082.859	079.375	081.592
32.5			080.374	082.592	079.100	081.310
33.5			080.093	082.311	078.774	081.009
34.5			079.792	082.007	078.429	080.650
35.5			079.475	081.703	078.062	080.297
36.5			079.134	081.365	077.679	079.910
37.5			078.774	081.009	077.305	079.570
38.5	093.342*	095.430*	078.429	080.660	076.924	079.169
39.5			078.062	080.297	076.505	078.773
40.5			17077.679	17079.910	17076.073	17078.314
41.5			077.273	079.499	075.622	077.887
42.5			076.842	079.105	075.150	077.420
43.5			076.412	078.652	074.676	076.938
44.5			075.953	078.201	074.173	076.458
45.5			075.485	077.741	073.663	075.949
46.5	092.930	095.010	075.013	077.280	073.151	075.477
47.5	092.810	094.890	074.528	076.792	072.660	074.930
48.5	092.670	094.750	074.022	076.303	072.102	074.400
49.5	092.510	094.600	073.515	075.790	071.550	073.850
50.5	17092.340	17094.445	17072.969	17075.254	17070.973	17073.280
51.5	092.172	094.250	072.410	074.708	070.399	072.715
52.5	091.981	094.050	071.851	074.155	069.791	072.119
53.5	091.755	093.860	071.279	073.572	069.151	071.475
54.5	091.522	093.610	070.660	072.969	068.502	070.884
55.5	091.290	093.390	070.068	072.381	067.884	070.213
56.5	091.020	093.133	069.434	071.765	067.170	069.550
57.5	090.760	092.872	068.763	071.119	066.536	068.910
58.5	090.470	092.587	068.100	070.475	065.836	068.200
59.5	090.160	092.245	067.462	069.798	065.155	067.480
60.5	17089.840	17091.970	17066.788	17069.126	17064.410	17066.770
61.5	089.520	091.645	066.043	068.445	063.692	066.045
62.5	089.151	091.260	065.380	067.749	062.942	
63.5	088.811	090.910	064.648	067.048	062.165	
64.5	088.430	090.530	063.905	066.279	061.388	
65.5	088.005	090.140	063.145	065.503	060.584	
66.5	087.630	089.745	062.361	064.752	059.791	
67.5	087.186	089.313	061.560	063.990	058.958	
68.5	086.740	088.878	060.762	063.175		
69.5	086.296	088.450	059.951	062.360		
70.5	17085.830	17087.992	17059.105	17061.535		
71.5		087.510	058.261	060.690		
72.5		087.020	057.383			
73.5		086.520	056.505			
74.5			055.615			
75.5			054.720			
76.5			053.780			



*: Têtes

Tableau 24 (Suite)

J	$P_{Q_{12}}$	$P_{Q_{12}}^i$	P_{22}	P_{22}^i	$O_{P_{12}}$	$O_{P_{12}}^i$
10.5	17078.850					
11.5	078.507					
12.5	078.130	17080.370				
13.5	077.722	079.990			17072.870	
14.5	077.330	079.583			072.102	
15.5	076.924	079.169	17077.549		071.361	
16.5	076.505	078.773	077.165		070.488	
17.5	076.073	078.314	076.730		069.681	17072.007
18.5	075.622	077.887	076.313		068.894	071.180
19.5	075.150	077.410	075.880		068.041	070.365
20.5	17074.676	17076.938	17075.440	17077.710	17067.170	17069.549
21.5	074.152	076.458	075.013	077.250	066.298	068.652
22.5	073.641	075.949	074.528	076.792	065.440	067.760
23.5	073.151	075.408	074.022	076.303	064.533	066.910
24.5	072.597	074.895	073.515	075.790	063.627	065.990
25.5	072.028	074.368	073.015	075.280	062.676	065.070
26.5	071.459	073.747	072.493	074.775	061.737	064.156
27.5	070.876	073.164	071.950	074.213	060.762	063.175
28.5	070.280	072.589	071.361	073.666	059.820	062.217
29.5	069.681	071.996	070.790	073.090	058.820	061.242
30.5	17069.041	17071.363	17070.195	072.495	057.812	060.277
31.5	068.406	070.727	069.594	071.920	056.820	059.256
32.5	067.740	070.082	068.970	071.300	055.807	058.261
33.5	067.063	069.431	068.340	070.720	054.720	057.188
34.5	066.397	068.766	067.740	070.082	053.669	056.163
35.5	065.704	068.074	067.063	069.431	052.600	055.091
36.5	065.001	067.368	066.397	068.766	051.530	054.038
37.5	064.276	066.655	065.704	068.074	050.440	052.974
38.5	063.544	065.931	065.001	067.368		051.856
39.5	062.788	065.172	064.276	066.655		050.715
40.5	17062.020	17064.420	17063.544	17065.931		17049.621
41.5	061.234	063.546	062.788	065.172		048.454
42.5	060.426	062.844	062.020	064.420		047.302
43.5	059.616	062.049	061.294	063.695		046.140
44.5	058.792	061.232	060.476	062.915		044.940
45.5	057.932	060.385	059.685	062.110		043.760
46.5	057.080	059.529	058.855	061.308		042.530
47.5	056.209	058.674	058.055	060.437		041.320
48.5	055.325	057.800	057.198	059.633		040.070
49.5	054.423	056.904	056.343	058.789		038.830
50.5	17053.518	17056.000	17055.465	17057.938		17037.525
51.5	052.600	055.091	054.562	057.050		036.250
52.5	051.645	054.140	053.669	056.155		
53.5	050.692	053.195	052.731	055.217		
54.5		052.233	051.805	054.290		
55.5		051.256	050.875	053.379		
56.5		050.268		052.417		
57.5		049.260		051.436		
58.5		048.237		050.440		
59.5		047.201		049.440		
60.5		17046.140		17048.454		
61.5		045.084		047.421		
62.5		044.025		046.390		
63.5		042.910		045.320		
64.5		041.795		044.265		
65.5		040.680		043.170		
66.5		039.540		042.080		
67.5		038.380		040.960		
68.5		037.220		039.860		
69.5		036.046				
70.5						



Ce résultat confirme les valeurs des constantes vibrationnelles du tableau (1), car le déplacement isotopique calculé à partir de ces valeurs et de la même formule que pour la bande précédente est égal à :

$$\nu_{01}^i - \nu_{01} = 2,22 \text{ cm}^{-1}$$

- VI -

TRANSITION



$$\underline{F(\Omega = \frac{1}{2}) - X^2_{\Pi_{\frac{1}{2}}}}$$

~

BANDE 4120 Å

DESCRIPTION ET SCHEMA VIBRATIONNEL

Description de la bande (0-0)

Cette bande présente une structure plus dense, et plus complexe que celle relative aux transitions G-X et E-X. Le microdensitogramme (figure (28)) met en relief deux têtes. Une branche d'allure "R" forme la plus violette des deux, à $24\ 264,30\ \text{cm}^{-1}$. La seconde tête, à $24\ 261,15\ \text{cm}^{-1}$, est moins bien définie, et semble due à une ou plusieurs branches d'allure "Q".

L'aspect dense de cette bande n'est pas dû uniquement au nombre important de branches causé par la présence des deux molécules de CuS. Sur une grande partie du dégradé du spectre, vers le rouge, se superposent les bandes (1-1) et (2-2) de la même séquence. Le microdensitogramme montre alors des battements de raies, qui gênent considérablement l'observation des branches.

Niveaux de vibration

Les autres bandes observées de la transition F-X (figure (6)) présentent un dédoublement des têtes notable (tableau (6)), dû au déplacement isotopique vibrationnel, essentiellement. La bande à $4120\ \text{Å}$ est donc relative à une transition vibrationnelle de type $\Delta v = 0$, car elle ne montre pas cet aspect. Le premier niveau vibrationnel d'un état électronique étant généralement le plus peuplé, cette bande est très certainement une bande (0-0), ce qui est confirmé par sa position, par rapport aux bandes (1-0) et (1-1). Les bandes (1-0) et (0-0) sont distantes de $391\ \text{cm}^{-1}$ environ (cf. tableau (6)).

$$\begin{aligned} \nu_0 (1-0) - \nu_0 (0-0) &\approx G'(1) - G'(0) \\ &\approx \omega'_e \end{aligned}$$

Cette valeur approchée de ω'_e est notablement inférieure à ω''_e (tableau (1)), quelle que soit la composante envisagée pour le fondamental. Par conséquent, la différence

$$\begin{aligned} \nu_0 (1-1) - \nu_0 (0-0) &\approx G'(1) - G''(1) \\ &\approx \omega'_e - \omega''_e \end{aligned}$$

...est négative, et de l'ordre de -17 cm^{-1} . La différence des fréquences expérimentales des têtes (tableau (6)) vérifie ce résultat, car

$$\nu_T (1-1) - \nu_T (0-0) \approx -18 \text{ cm}^{-1}$$

Le schéma vibrationnel est donc cohérent.

Etat fondamental

L'examen de la progression constituée par les bandes (0-0), (0-1), (0-2)...conduit au choix de la composante ($\Omega'' = 1/2$) pour l'état fondamental de la transition F-X. En effet,

$$\begin{aligned} \nu_0 (0-0) - \nu_0 (0-\nu'') &= -G''(0) + G''(\nu'') \\ &\approx \omega''_e \nu'' - \omega''_e x''_e \nu''(\nu'' + 1) \end{aligned}$$

$$\nu_0 (0-0) - \nu_0 (0-1) = \begin{cases} 409,9 \text{ cm}^{-1} & \text{si } \Omega'' = 1/2 \\ 410,8 \text{ cm}^{-1} & \text{si } \Omega'' = 3/2 \end{cases}$$

$$\nu_0 (0-0) - \nu_0 (0-2) = \begin{cases} 815,0 \text{ cm}^{-1} & \text{si } \Omega'' = 1/2 \\ 818,4 \text{ cm}^{-1} & \text{si } \Omega'' = 3/2 \end{cases}$$

Expérimentalement, les différences des fréquences des têtes de ces bandes, pour les valeurs relatives à la molécule principale (tableau (6)) sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_T(0-0) - \nu_T(0-1) = 409,95 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_T(0-0) - \nu_T(0-2) = 815,90 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Donc l'état inférieur est la composante $X^2\Pi_{1/2}$.

ETAT ELECTRONIQUE SUPERIEUR F

Estimation du paramètre rotationnel B'

Le calcul d'un ajustement au second ordre pour la branche formant tête à $24\,264,30 \text{ cm}^{-1}$, et selon un numérotage arbitraire (cf. transitions précédentes) donne une estimation de b :

$$b \approx -0,0195 \text{ cm}^{-1}$$

avec $b \approx B' - B''$

La valeur de B'' établie lors de l'étude de la transition A-X conduit à l'estimation de B' .

$$B' \approx 0,1685 \text{ cm}^{-1}$$

Nature de l'état F

Le fondamental étant un état $^2\Pi_{1/2}$, la règle de sélection générale ($\Delta\Omega = 0 ; \pm 1$) et la règle de sélection du cas (a) de HUND ($\Delta\Sigma = 0$) conduisent à envisager pour F les états :

$$^2\Delta_{\frac{3}{2}} \in \text{cas a de HUND}$$

ou $^2\Sigma_{\frac{1}{2}} \in \text{cas b de HUND}$

ou $^2\Pi_{\frac{1}{2}} \in \text{cas a de HUND}$

ou $\Omega = \frac{1}{2} \in \text{cas c de HUND}$

• L'hypothèse d'un état ${}^2\Delta_{3/2}$ ne peut être retenue, car cet état ne présente pratiquement pas de dédoublement Λ entre ses niveaux rotationnels e et f. Par conséquent, on observerait deux branches (et deux têtes) d'allure "R" dédoublées linéairement en fonction de p et J. Par exemple, à J = 20, le dédoublement serait égal à $0,30 \text{ cm}^{-1}$.

• L'état F est donc caractérisé par $\Omega = 1/2$, et il est nécessaire de déterminer à quel cas de HUND il appartient. Il sera montré plus loin que cet état est proche d'un état ${}^2\Sigma^-$. Toutefois, nous avons choisi de décrire les niveaux de l'état F avec la nomenclature générale d'un état ($\Omega = 1/2$) du cas (c) de HUND. Le formalisme utilisé pour décrire cet état est le même que pour un état ${}^2\Pi_{1/2}$ (cf. chapitre I). Une transition ($\Omega = 1/2$) - ${}^2\Pi_{1/2}$ compte alors les quatre branches d'une transition ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$ avec en plus une branche Q_{ef} et une branche Q_{fe} , les règles de sélection étant différentes (rappel).

Estimation du paramètre de dédoublement p'

Les deux têtes observées pour la bande (0-0) sont dues aux branches R_{ee} et R_{ff} . En limitant au second ordre les équations des branches, les fréquences des têtes ont alors pour expressions :

$$\nu_T (R_{\substack{ee \\ ff}}) = \nu_0 + 2B' \mp \frac{3p'}{4} \pm \frac{p''}{4} - \frac{(3B' - B'' \mp \frac{p'}{2} \pm \frac{p''}{2})^2}{4(B' - B'')}$$

Leur différence

$$\nu_T (R_{ee}) - \nu_T (R_{ff}) = p' \frac{B''}{B' - B''} - p'' \frac{B'}{B' - B''}$$

...permet d'établir l'expression de p' :

$$p' = \frac{B' - B''}{B''} [\nu_T (R_{ee}) - \nu_T (R_{ff})] + p'' \frac{B'}{B''}$$

Numériquement,

$$p' = -0,31 \text{ cm}^{-1} \text{ ou } 0,34 \text{ cm}^{-1}$$

...selon que la différence $\nu_T(R_{ee}) - \nu_T(R_{ff})$ soit positive ou négative,

respectivement. Ces valeurs sont donc de l'ordre de $2B$.

Remarque : L'importance du dédoublement Λ comparativement à B exclut l'hypothèse d'un état ${}^2\Pi_{1/2}$ pour F .

NUMEROTAGE DES BRANCHES (MOLECULE ${}^{63}\text{Cu} {}^{32}\text{S}$)

Calcul de J_T

$$J_T (R_{\substack{ee \\ ff}}) \approx - \frac{3B' - B'' \mp \frac{P'}{2} \pm \frac{P''}{2}}{2(B' - B'')}$$

Deux possibilités sont à envisager pour attribuer les têtes, selon que la branche R_{ee} soit plus violette ou plus rouge que la branche R_{ff} . Les essais ont montré que la première de ces deux hypothèses est mieux vérifiée, et elle a donc été retenue. En conséquence,

$$\left\{ \begin{array}{l} J_T (R_{ee}) = 11,5 \text{ ou } 12,5 \\ J_T (R_{ff}) = 3,5 \text{ ou } 4,5 \end{array} \right.$$

Branches R_{ee} et Q_{ef}

La valeur de J_T donne pour la branche R_{ee} un numérotage de toutes ses raies à une unité près. Deux branches bien développées ont des intensités notables, sur une large zone de la bande. Ces branches sont assimilables aux branches Q_{ef} et Q_{fe} .

La relation de combinaison

$$R_{ee}(J) - Q_{ef}(J) = 2B' - \frac{P'}{2} + \frac{P''}{2} + (2B' + p'') J$$

donne : $Q_{ef}(12,5) = 24\,258,63 \text{ cm}^{-1}$

La comparaison de cette valeur à des ajustements au second ordre établis pour chaque branche Q permet de discerner la branche Q_{ef} de la branche Q_{fe} , et de numérotter ses raies. La même relation de combinaison conduit ensuite au numérotage des raies de la branche R_{ee} .

Tableau 25 - Transition $F(\Omega=\frac{1}{2}) - X^2\Pi_{i\frac{1}{2}}$ bande (0-0)

Fréquences mesurées des raies en cm^{-1} .



J	R_{ee}	R_{ee}^i	R_{ff}	R_{ff}^i	Q_{ef}	Q_{ef}^i	Q_{fe}	Q_{fe}^i	$P_{ee}^{(c)}$	P_{ee}^i	$P_{ff}^{(c)}$	P_{ff}^i
3.5					24261.02 (T)	24260.91 (T)						
4.5			24261.200(T)	24261.09(T)								
9.5							24257.418					
10.5							24256.838 *					
11.5							256.264					
12.5	24264.300(T)	24264.16 (T)	259.890 *				255.620	24255.620				
13.5			259.520				254.965	254.965				
14.5			259.130				254.296 *	254.230 *				
15.5		263.913	258.720				253.540	253.517				
16.5	263.913	263.727	258.260 *		257.576 *	257.520 *	252.768	252.768				
17.5	263.727		257.800 *		257.084 *	257.020	251.954	251.954			24245.900	
18.5	263.500		257.250 *		256.529		251.100	251.100			244.700	
19.5	263.240 *	263.140 *			255.900 *	255.870 *	250.173	250.173			243.450	
20.5	24262.930 *	24262.790 *			24255.250		24249.247	24249.247			24242.140	
21.5	262.600 *	262.480 *			254.553		248.286	248.286			240.895	
22.5	262.200	262.100 *			253.820	253.820	247.276	247.276			239.450	
23.5	261.780	261.700 *			253.093	253.093	246.203 *	246.250 *			238.100	
24.5					252.290 *	252.220 *	245.139 *	245.200 *			236.600	
25.5					251.440 *	251.400 *	243.996 *	244.070 *			235.174	
26.5					250.550	250.550	242.829	242.920			233.600	
27.5					249.632	249.632	241.618	241.750	24240.600		232.149	
28.5					248.676	248.679	240.400	240.500	239.300		230.510	
29.5					247.685	247.685	239.129 *	239.230 *	238.010		228.851	
30.5					24246.646	24246.646	24237.820	24237.930	24236.650		24227.200	
31.5					245.560 *	245.619 *	236.434	236.600	235.274			
32.5					244.452 *	244.500 *	235.024	235.200	233.804			
33.5					243.292		233.599	233.800	232.400			
34.5					242.100	242.210	232.149		230.900			
35.5					240.895	241.030	230.614		229.280			
36.5					239.639	239.750	229.096					
37.5					238.344	238.460	227.456					
38.5					237.000	237.160	225.850					
39.5					235.620	235.750	224.193					
40.5					24234.215	24234.340	24222.530					
41.5					232.750	232.920						
42.5					231.256	231.450						
43.5					229.727							
44.5					228.157							
45.5					226.558							
46.5					224.930							
47.5					223.239							

*: Raies mal définies

Spectre synthétique et numérotage des autres branches

Les numérotages partiels établis permettent le calcul du spectre synthétique approché de toute la bande par le programme PARA. Le numérotage des autres branches s'obtient alors par comparaison aux raies mesurées.

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE

La valeur de ω_e' estimée au paragraphe précédent donne la valeur approchée du déplacement isotopique vibrationnel de la bande (0-0).

$$\begin{aligned} \nu_0 - \nu_{0i} &\approx (1 - \rho)(\omega_e' - \omega_e'') \frac{1}{2} \\ &\approx -0,06 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Le déplacement isotopique global est donné par la formule établie au chapitre relatif à l'étude de la transition A-X.

$$\nu_i = (\nu - \nu_0) \rho^2 + \nu_{0i}$$

La connaissance du déplacement isotopique conduit au numérotage des branches relatives à la molécule $^{65}\text{Cu}^{32}\text{S}$, lorsque les superpositions ne masquent pas les raies. Il n'a pas été possible d'attribuer avec certitude des raies à trois branches.

CALCUL DES PARAMETRES

Le tableau (25) résume les raies de mesure de la bande, classées et numérotées par branche.

Les résultats de l'estimation des paramètres par le programme sont consignés dans le tableau (26). L'ajustement a été réalisé en imposant les paramètres du niveau fondamental à leur valeur calculée lors de l'étude de la transition A-X (tableau (23)). L'estimateur de cet ajustement est égal à $0,019 \text{ cm}^{-1}$.

Le paramètre P_j' ne figure pas dans le tableau (26), car sa détermination conduit à une valeur inférieure à son écart standard.

Tableau 26 - Paramètres de la transition $F(\Omega = \frac{1}{2}) - X^2\Pi_{i\frac{1}{2}}$
 bande (0-0) calculés par PARA.

Paramètre	Valeur	Ecart Standard
v_{00}	24260,762	0,007
v_{00}^i	24260,66	0,015
B'	0,16884	$0,2 \cdot 10^{-4}$
D'	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$
p'	-0,3004	$0,2 \cdot 10^{-3}$
B''	0,18818	} imposés
D''	$0,16 \cdot 10^{-6}$	
p''	0,01508	



CONCLUSIONS

La branche la plus violette R_{ee} correspond, dans le formalisme d'une transition ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$ à une branche R_{22ee} , ce qui impose alors une parité électronique négative pour l'état ${}^2\Sigma$ (cf. chapitre I). La relation qui relie le paramètre $\gamma^-({}^2\Sigma^-)$ à $p(\Omega = 1/2)$ est :

$$\begin{aligned} \gamma^- + p &= -2B \\ \Rightarrow \gamma^- &= -0,0373 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Cette valeur étant faible devant B, l'état F peut être assimilé à un état ${}^2\Sigma^-$. Il y a alors correspondance entre les branches, en respectant les symétries de KRONIG des niveaux. Les numérotages des raies ne changent pas.

$R_{ee} \leftrightarrow R_{22ee}$		$Q_{fe} \leftrightarrow {}^P Q_{12fe}$
$R_{ff} \leftrightarrow Q_{R12ff}$		$P_{ee} \leftrightarrow P_{22ee}$
$Q_{ef} \leftrightarrow Q_{22ef}$		$P_{ff} \leftrightarrow {}^O P_{12ff}$

Toutefois, il n'est pas possible d'affirmer que F soit un état ${}^2\Sigma^-$ sans apporter quelques précisions. En effet, la composante $F^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ de la transition n'apparaît pas sur les films ; son intensité est donc très faible, et F n'est pas assimilable à un cas (b) de HUND simple. Le mélange de l'état F avec un autre état ${}^2\Pi_{1/2}$ cause du dédoublement Λ ne peut à lui seul expliquer l'absence de la composante ($\Omega'' = 3/2$) du système. RENHORN [55] a montré que si l'état supérieur d'une transition ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ est un mélange d'états ${}^2\Sigma^+$ et ${}^2\Sigma^-$, alors les intensités des deux sous-systèmes peuvent être très différentes, et même, une composante peut ne pas apparaître.

En conclusion, F est un état ($\Omega = 1/2$), probablement issu d'un mélange ${}^2\Sigma^+ / {}^2\Sigma^-$, assimilable à un état ${}^2\Sigma^-$ (caractère dominant) Cela est confirmé, qualitativement par les intensités relatives des branches (cf. figure (3b)).

Remarque : Une autre hypothèse consiste à envisager l'état F comme un état issu du mélange des composantes ${}^2\Pi_{1/2}$ des doublets E et G, expliquant ainsi l'absence des trois sous-systèmes sur les films.

- VII -

OPTIMISATION

CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES

DEDUCTIONS

~

Tableau 27 - Résultats de l'optimisation des paramètres portant simultanément sur les transitions G-X, F-X, E-X et A-X.

Paramètre	Valeur (cm ⁻¹)	E.S. (cm ⁻¹)
ν_{00}	24994,803	0,0026
$G^2\Pi_3 - X^2\Pi_3$	ν_{00} (i) 24994,181	0,0031
$\frac{2}{2}$	ν_{01} 24583,519	0,0028
	ν_{01} (i) 24585,018	0,0037
$F(\Omega=\frac{1}{2}) - X^2\Pi_1$	ν_{00} 24260,760	0,0062
$\frac{2}{2}$	ν_{00} 23991,655	0,0023
$E^2\Pi_3 - X^2\Pi_3$	ν_{00} (i) 23991,386	0,0024
$\frac{2}{2}$	ν_{01} 23580,275	0,0024
	ν_{01} (i) 23582,103	0,0026
$A^2\Sigma^- - X^2\Pi_3$	ν_{00} 17924,335	0,0023
$\frac{2}{2}$	ν_{00} (i) 17924,416	0,0029
	ν_{01} 17513,046	0,0024
	ν_{01} (i) 17515,253	0,0023
$A^2\Sigma^- - X^2\Pi_1$	ν_{00} 17491,769	0,0025
$\frac{2}{2}$	ν_{00} (i) 17491,863	0,0029
	ν_{01} 17081,761	0,0020
	ν_{01} (i) 17083,955	0,0021
$G^2\Pi_3$	B_0 0,17362	0,15 10 ⁻⁴
$\frac{2}{2}$	D_0 1,29 10 ⁻⁷	0,054 10 ⁻⁷
	a_0 -2,3 10 ⁻⁷	0,71 10 ⁻⁷
$F(\Omega=\frac{1}{2})$	B_0 0,1688	0,20 10 ⁻⁴
	D_0 1,31 10 ⁻⁷	0,08 10 ⁻⁷
	P_0 -0,3000	0,37 10 ⁻³
	P_{JO} 0,30 10 ⁻⁶	0,32 10 ⁻⁶
$E^2\Pi_3$	B_0 0,17626	0,13 10 ⁻⁴
$\frac{2}{2}$	D_0 1,67 10 ⁻⁷	0,034 10 ⁻⁷
	a_0 -5,7 10 ⁻⁷	0,46 10 ⁻⁷
$A^2\Sigma^-$	B_0 0,17989	0,12 10 ⁻⁴
	D_0 1,77 10 ⁻⁷	0,024 10 ⁻⁷
	γ_0 0,03854	0,24 10 ⁻⁴
$X^2\Pi_3$	B_0 0,18839	0,12 10 ⁻⁴
$\frac{2}{2}$	D_0 1,60 10 ⁻⁷	0,026 10 ⁻⁷
	a_0 -1,1 10 ⁻⁷	0,19 10 ⁻⁷
	B_1 0,18724	0,12 10 ⁻⁴
	D_1 1,85 10 ⁻⁷	0,026 10 ⁻⁷
	a_1 -9,6 10 ⁻⁷	0,21 10 ⁻⁷
$X^2\Pi_1$	B_0 0,18818	0,12 10 ⁻⁴
$\frac{2}{2}$	D_0 1,63 10 ⁻⁷	0,025 10 ⁻⁷
	P_0 0,01508	0,39 10 ⁻⁴
	B_1 0,18701	0,12 10 ⁻⁴
	D_1 1,63 10 ⁻⁷	0,025 10 ⁻⁷
	P_1 0,01496	0,32 10 ⁻⁴



OPTIMISATION

Les résultats des calculs relatifs aux transitions étudiées sont en bon accord. Par exemple, les trois déterminations de B_0 et B_1 pour l'état $X^2\Pi_{13/2}$, conduisent à des résultats très cohérents. Par conséquent, nous avons réuni toutes les données en un seul fichier afin de procéder à une détermination simultanée de tous les paramètres. Le nombre de paramètres ajustés est égal à 42. Au total, 83 équations de branches sont introduites dans les données, ainsi que 2320 raies de mesure. L'estimateur de l'ajustement obtenu est égal à $0,016 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats du calcul constituent le tableau (27). Le regroupement des données conduit à une estimation précise des paramètres, les écarts standards étant inférieurs à ceux issus des déterminations séparées.

DIAGRAMME DE CORRELATION

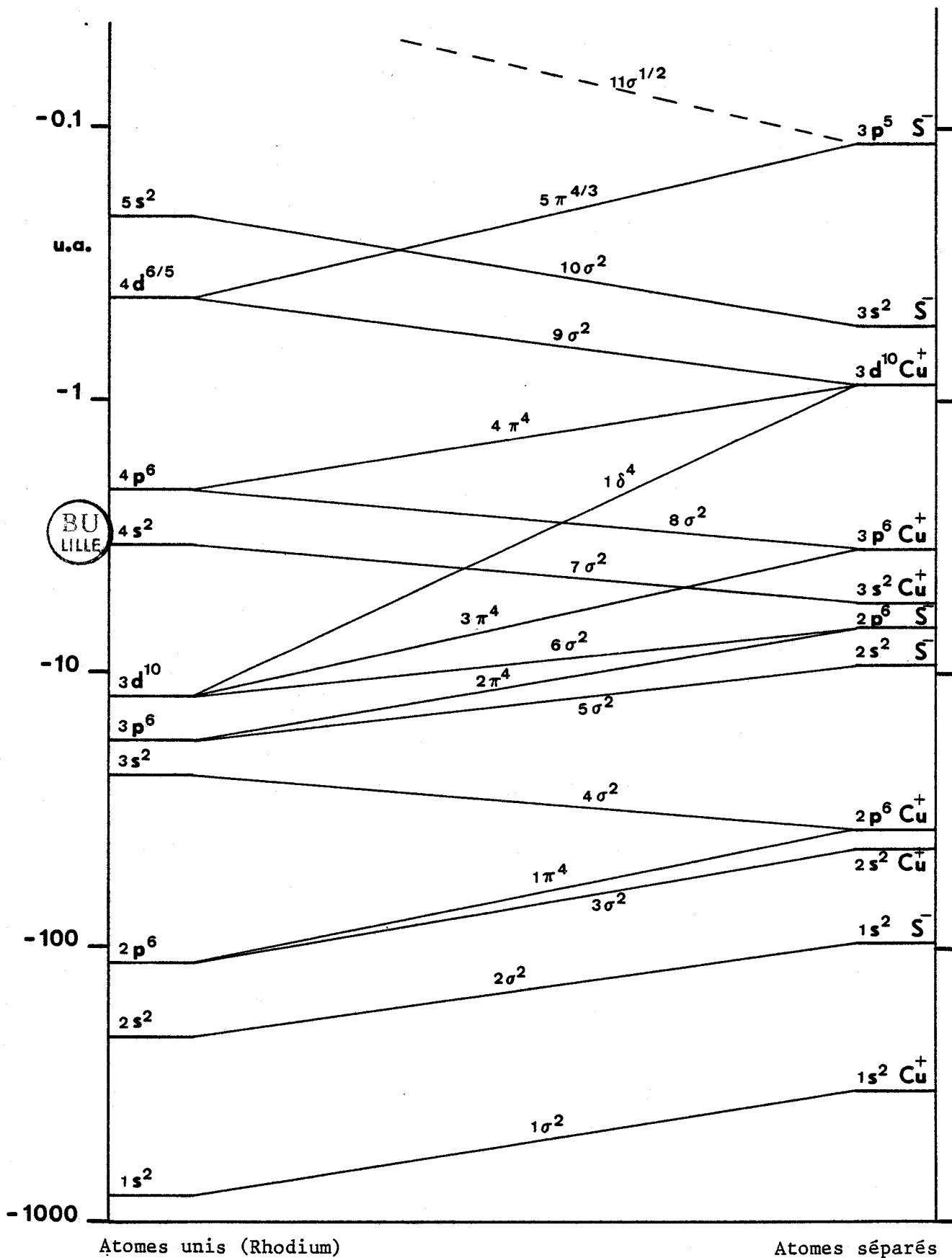


Figure 29

CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES
DES ETATS DE PLUS BASSE ENERGIE

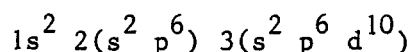
Les configurations électroniques de CuS s'obtiennent à partir de celles des ions Cu^+ et S^- , en raison de l'électro-négativité du soufre, de façon analogue aux molécules CuO [5][6] et CuF [56].

CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES

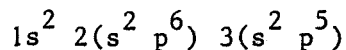
Configurations atomiques de Cu^+ et S^-

Les configurations des états atomiques de plus basse énergie de Cu^+ et S^- , ainsi que les énergies de leurs orbitales électroniques sont données par les tables de constantes atomiques [57].

- Cu^+ compte 28 électrons qui se répartissent en couches complètes.

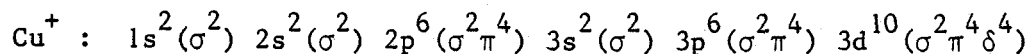
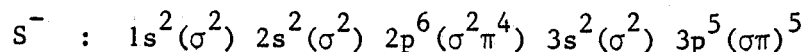


- S^- compte 17 électrons. La dernière couche électronique n'est donc pas complète, et remplie comme suit :



Configurations moléculaires de CuS

La levée partielle de dégénérescence causée par le couplage L-axe de la molécule conduit aux configurations.



Le classement des orbitales moléculaires est donné par le diagramme de corrélation entre l'atome uni (Rhodium) et les ions séparés (figure (29)).

Deux possibilités de remplissage se présentent pour peupler la couche $(\sigma\pi)^5$:

$$(\sigma^2\pi^3) \equiv (\pi^3) \quad \text{ou} \quad (\sigma^1\pi^4) \equiv (\sigma^1)$$

ETATS DE PLUS BASSE ENERGIE DE CuS

A chaque configuration σ^1 ou π^3 de CuS correspond un état moléculaire. Les couches complètes donnant toujours un état $^1\Sigma^+$, elles n'interviennent pas lors de la détermination des états électroniques [58].

Configuration σ^1

Deux déterminants de SLATER sont associés à cette configuration : $|\sigma|$ et $|\bar{\sigma}|$, selon que le spin électronique ait 1/2 (spin α noté sans barre) ou - 1/2 (spin β noté avec barre) pour projection. Il leur correspond les nombres quantiques suivants :

	Λ	S	Σ	Ω	
$ \sigma $	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\rightarrow \quad ^2\Sigma^+_{\frac{1}{2}}$
$ \bar{\sigma} $	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\rightarrow \quad ^2\Sigma^+_{-\frac{1}{2}}$

La configuration σ^1 donne donc un état $^2\Sigma$, de parité électronique positive, puisque $\Lambda = 0$ [58].

Configuration π^3

Quatre déterminants de SLATER sont associés à cette configuration, conduisant aux nombres quantiques et aux états d'énergie suivants :

	Λ	S	Σ	Ω	
$ \pi^+ \bar{\pi}^+ \pi^- $	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\rightarrow \quad ^2\Pi_{\frac{3}{2}}$
$ \pi^+ \bar{\pi}^+ \bar{\pi}^- $	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\rightarrow \quad ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$

$$\begin{array}{l}
 |\pi^+ \pi^- \bar{\pi}^-| \\
 |\bar{\pi}^+ \pi^- \bar{\pi}^-|
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{cccc}
 -1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\
 -1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2}
 \end{array}
 \right.
 \rightarrow
 \begin{array}{l}
 {}^2\Pi \\
 -\frac{1}{2} \\
 {}^2\Pi \\
 -\frac{3}{2}
 \end{array}$$

La configuration π^3 donne donc un état ${}^2\Pi$.

Cet état est inversé car l'orbitale est aux trois quarts occupée. En effet, l'interaction spin-orbite est négative.

$$\begin{aligned}
 \langle \pi^+ \bar{\pi}^+ \pi^- | H_{SO} | \pi^+ \bar{\pi}^+ \pi^- \rangle &= \langle \sum_i a_i \ell_{iz} s_{iz} | \pi^+ \bar{\pi}^+ \pi^- \rangle \\
 &= \langle \pi^+ | \otimes \langle \bar{\pi}^+ | \otimes \langle \pi^- | \sum_i a_i \ell_{iz} s_{iz} | \pi^+ \rangle \otimes | \bar{\pi}^+ \rangle \otimes | \pi^- \rangle \\
 &= \langle \pi^+ | a \ell_{1z} s_{1z} | \pi^+ \rangle \\
 &+ \langle \bar{\pi}^+ | a \ell_{2z} s_{2z} | \bar{\pi}^+ \rangle \\
 &+ \langle \pi^- | a \ell_{3z} s_{3z} | \pi^- \rangle
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 &= a \hbar^2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + a \hbar^2 \cdot 1 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) + a \hbar^2 \cdot (-1) \cdot \frac{1}{2} \\
 &= -\frac{a}{2} \hbar^2
 \end{aligned}$$

De la même façon, on montre que les trois autres éléments de matrice de H_{SO} sont égaux à $-\frac{a}{2} \hbar^2$.



DEDUCTIONS

PARITE ELECTRONIQUE DE L'ETAT A²Σ

Les états $^2\Pi_1$ et $^2\Sigma^+$ issus de la configuration électronique $(\sigma\pi)^5$ interagissent fortement entre eux. Cette interaction est très probablement la cause principale du dédoublement Λ du fondamental.

$$p \left(\frac{^2\Pi_1}{2} \right) = \frac{8\eta \zeta}{E_{\Pi} - E_{\Sigma^+}} = \gamma(^2\Sigma^+) \quad (\text{cf. chapitre I})$$

En dehors de l'hypothèse de pure précession, il n'est pas possible d'établir des expressions simples pour η et ζ . Cependant, η est une constante positive, et ζ est du signe de la constante spin-orbite A. Par conséquent, puisque le dénominateur de l'expression ci-dessus est négatif, p et γ ont des valeurs positives.

L'analyse de la transition $A^2\Sigma^- - X^2\Pi$ a bien conduit à un signe positif pour p. Or, l'ajustement, dans l'hypothèse d'un état $A^2\Sigma^+$ aurait donné une valeur égale, mais de signe opposé pour p. Par conséquent, A est un état $^2\Sigma^-$.

Remarque : Dans le cas de CuO, l'état $Y^2\Sigma^+$ qui perturbe le fondamental est situé à 7585 cm^{-1} de la composante $X^2\Pi_{1/2}$; la transition Y-X ayant été observée dans l'infrarouge par Y. LEFEBVRE et al [6]. Par analogie, on appellera aussi Y l'état $^2\Sigma^+$ qui perturbe le fondamental de CuS.

ESTIMATION DE PARAMETRES NON AJUSTES

Paramètres de rotation Be($X^2\Pi$) et α_e

Les valeurs de B(0) et B(1) du tableau (29) permettent de calculer α_e , puis B_e .

$$\begin{aligned}\alpha_e &= B(0) - B(1) \\ &= 1,2 \cdot 10^{-3} \pm 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}B_e &= B(0) + \alpha_e \\ &= 0,1893 \pm 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Paramètres d'interaction spin-orbite A_V et A_J et correction de B_e

La différence des origines des bandes des deux sous-systèmes A-X donne :

$$\left\{ \begin{aligned}A_0 &= 432,57 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1} \\ A_1 &= 431,29 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\right.$$

L'expression de A_J est donnée par VESETH [31] (cf. chapitre I).

$$A_J = \frac{(A_{V+1} - A_V) D_e}{B_V - B_{V+1} + 6 \frac{B_e^2}{\omega_e}}$$



$$A_J \approx 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

A_J n'est donc pas négligeable, comparé à l'incertitude sur B_e . La valeur corrigée de B_e est alors donnée par

$$\begin{aligned}B_e \text{ (corr.)} &= B_e - 2 A_J \\ &= 0,18905 \text{ cm}^{-1} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

Paramètre de distorsion $P_J(X)$

$$\frac{P_J}{p} = 2 \left[\frac{A_J}{A} - \frac{D}{B} \right] \quad \text{VESETH [31]}$$

$$P_J = - 1,1 \cdot 10^{-6}$$

Ce résultat n'est pas en accord avec la valeur expérimentale de P_J du tableau (23). L'introduction du terme en γ_J pour l'état A aurait peut être permis un meilleur accord entre les valeurs expérimentale et calculée de P_J .

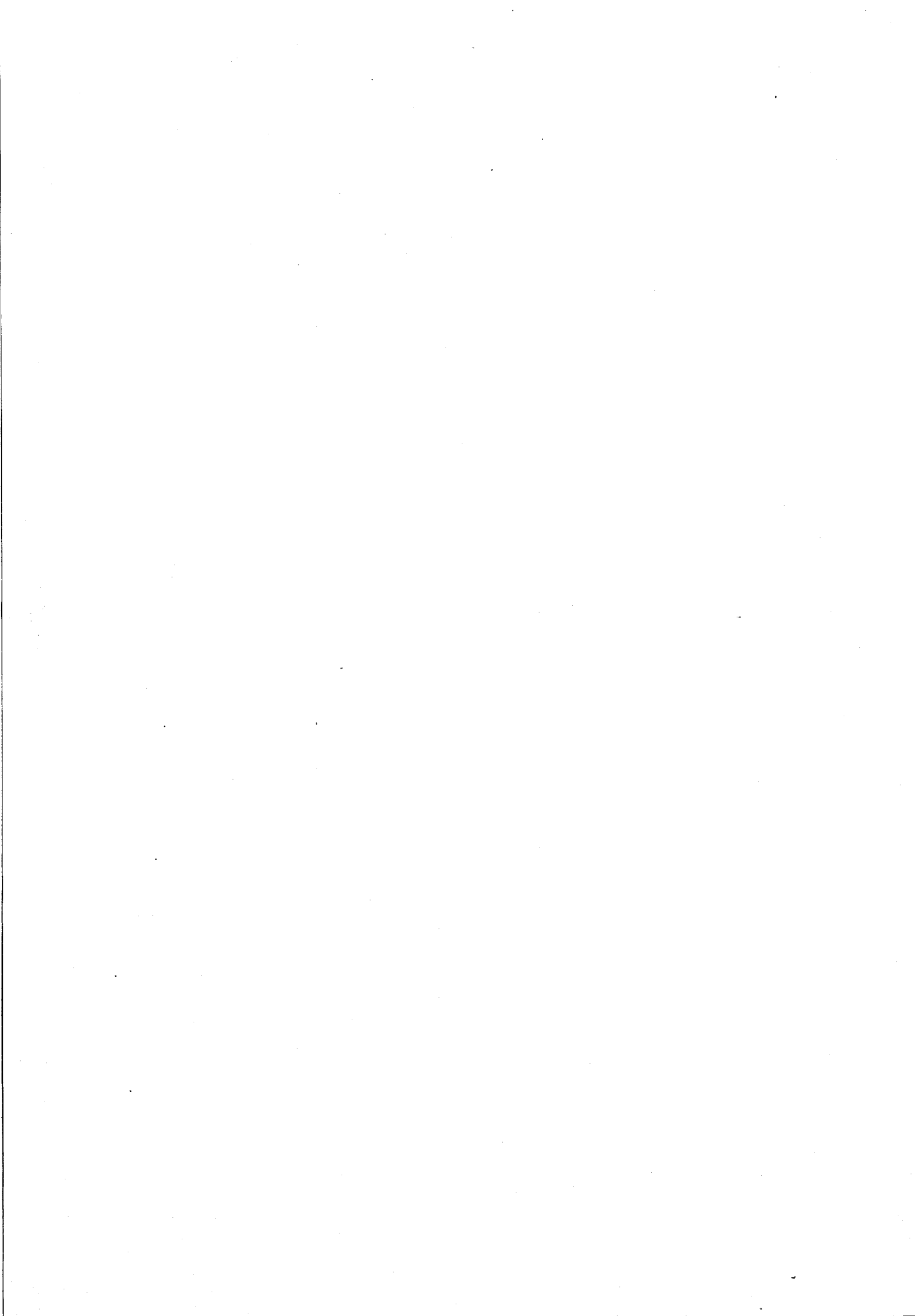
TEMPERATURE "ROTATIONNELLE"

• L'intensité des raies de la transition A-X est maximale pour J voisin de 40. Les formules de EARLS (cf. chapitre I) montrent que, en conséquence, la température "rotationnelle" des molécules de CuS formées dans la source de Broïda est voisine de 800 kelvins. Elle est donc nettement supérieure à la température indiquée par le thermocouple, laquelle est inférieure à 500 kelvins.

• Pour les spectres en cathode creuse, le maximum d'intensité des branches est obtenu pour un nombre quantique J_m voisin de 20. La relation suivante permet d'évaluer la température "rotationnelle" (HERZBERG [24] p. 124).

$$T = \frac{2 B' h C}{k} \left(J_m + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\Rightarrow T \approx 210 \text{ kelvins}$$



C O N C L U S I O N

Cinq états électroniques de la molécule de sulfure de cuivre sont décrits, et leurs constantes bien définies, surtout en ce qui concerne les états X et A, grâce à la précision et au nombre important des mesures relatives aux spectres d'excitation laser. De plus, le traitement numérique simultané de toutes les données comprenant les deux isotopes, a permis un affinement remarquable des calculs, confirmant ainsi la cohérence analytique des diverses transitions électroniques.

L'examen des configurations électroniques des états de plus basse énergie a apporté des précisions à l'étude spectroscopique des bandes spectrales de la molécule. Par exemple, le caractère inversé de l'état fondamental est ainsi justifié. En outre, il a été possible de déterminer le signe algébrique du dédoublement de cet état, et en conséquence, d'attribuer une parité électronique aux doublets Σ .

Tous les résultats expérimentaux obtenus n'ont cependant pas encore été exploités. Des bandes secondaires de la transition A-X sont enregistrées, et n'ont pas encore été étudiées en rotation. D'autre part, l'analyse d'une transition D-X (bandes à 4405 et à 4490 Å) est en cours. Il semble qu'elle soit due à un état $D^{\circ}\Sigma$.

Par analogie avec la molécule CuO , qui compte au moins dix-sept états électroniques, de nouvelles transitions électroniques de CuS , de faible intensité, existent très certainement. Leur mise en évidence pourrait se faire par émission en cathode creuse, ou au four de KING, à condition de procéder à des expositions des films de très longue durée, ce qui exigerait l'emploi de compensateurs optiques de pression. Cependant, des expériences d'excitation laser permettraient avec plus de précision, et peut-être plus rapidement, de mener à bien ces recherches. Pour cela, il serait nécessaire de disposer d'un laser de puissance supérieure, et de colorants et jeux de miroirs appropriés. Ces nouvelles expériences font partie des projets du laboratoire. Par ailleurs, des procédés de double excitation laser, visant à étudier des systèmes dans le proche ultra-violet, ou des expériences de spectroscopie d'absorption

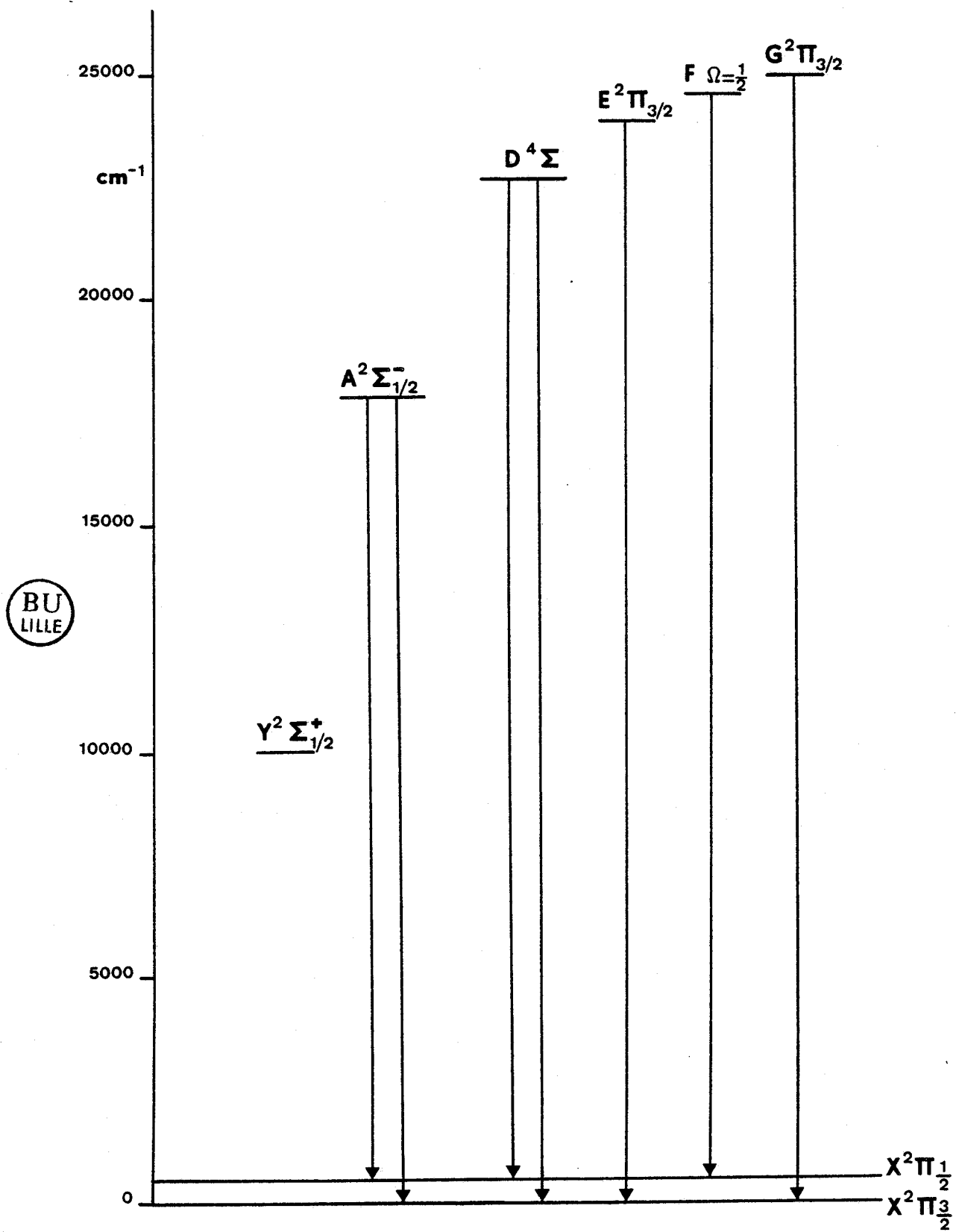


Figure 30 - Etats électroniques de CuS et transitions observées.

saturée, permettant d'accéder à la structure hyperfine de la molécule, sont envisageables.

Enfin, la mesure des durées de vie des états excités de CuS permettrait, comme pour CuO [B], de préciser de quelles configurations électroniques sont issus ces états.

REFERENCES

- [1] A. ANTIC-JOVANOVIC, D.S. PESIC and A.G. GAYDOW
Proc. Roy. Soc. G.B. A. 307, 399-406 (1968).
- [2] A. ANTIC-JOVANOVIC, D.S. PESIC and A.G. GAYDOW
J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 2473 (1973).
- [3] J.S. SHIRK and A.M. BASS
J. of Phys. Chem. 52, N° 4, 1894 (1970).
- [4] K.R. THOMPSON, W.C. EAREY and L.B. KNIGHT
J. of Phys. Chem. 77, N° 1, 49 (1972).
- [5] Y. LEFEBVRE
Thèse d'Etat, Université des Sciences et Techniques de Lille
(1977).
- [6] Y. LEFEBVRE, J.M. DELAVAL, J. SCHAMPS, B. PINCHEMEL
Physica Scripta 25, 329-332 (1982).
- [7] F. DAVID
Rapport de D.E.A., Université des Sciences et Techniques de
Lille (1982).
- [8] J.M. DELAVAL, F. DAVID, Y. LEFEBVRE, P. BERNAGE, P. NIAY and
J. SCHAMPS
J. of Molec. Spect. 101, 358-368 (1983).
- [9] O. APPELBLAD and A. LAGERQVIST
J. of Molec. Spect. 48, 607 (1973).
- [10] O. APPELBLAD and A. LAGERQVIST
Physica Scripta 10, 307-324 (1974).

- [11] O. APPELBLAD and A. LAGERQVIST
Physica Scripta 13, 275-288 (1976).
- [12] O. APPELBLAD, A. LAGERQVIST and M. LYRA
Physica Scripta 18, 137-140 (1978).
- [13] O. APPELBLAD
The spectrum of CuO : Observed bands in the spectral region
3500-8000 Å - Université de Stockholm (1981).
- [14] O. APPELBLAD
Thèse, Université de Stockholm (1981).
- [15] O. APPELBLAD, I. RENHORN, M. DULICK, M.R. PURNELL and J. BROWN
Phys. Scr. 28, 539-550 (1983).
- [16] M. BIRON
C. R. Acad. Sci. Paris, 274, 978 (1972).
- [17] M. BIRON
C. R. Acad. Sci. Paris, 281, 401 (1975).
- [18] M. BIRON
C. R. Acad. Sci. Paris, 283, 209 (1976).
- [19] M. BIRON
Thèse d'Etat, Université de Bordeaux (1977).
- [20] M. BORN, J.R. OPPENHEIMER
Ann. Physik 84 (1927).
- [21] J.H. VAN VLECK
Rev. Mod. Phys., 23, 213 (1951).
- [22] W. HEISENBERG, P. JORDAN
Z. Phys., 37 268 (1926).

- [23] L. PAULING and E.B. WILSON
Introduction to quantum mechanics (Mc. Graw Hill Book Co.
New York)
- [24] G. HERZBERG
Structure of diatomic molecules. Van Nostrand New York (1950).
- [25] F.HUND
Z. Physik 42, 93 (1927).
- [26] J.M. BROWN, J.T. HOUGEN, K.P. KUBER, J.W.C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEBVRE-BRION,
A.J. MERER, D.A. RAMSAY, J. ROSTAS and R.N. ZARE
J. Mol. Spect. 55, 500 (1975).
- [27] J.T. HOUGEN
"The calculation of the rotational energy levels and rotational
line intensities in diatomic molecules". National Bureau of
Standards (1970).
- [28] E.L. HILL and J.H. VAN VLECK
Phys. Rev. 32, 250 (1923).
- [29] H. LEFEBVRE-BRION
Conférences données au G.E.S.E.M. Paris (1969).
- [30] R.S. MULLIKEN and A. CHRISTY
Phys. Rev. 38, 87 (1931).
- [31] L. VESETH
J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 3, 1677 (1970).
- [32] I. KOPP and J.T. HOUGEN
J. Can. Phys. 45, 2581 (1967).
- [33] C.L. PECKERIS
Phys. Rev. 45, 98 (1934).
- [34] J.L. DUNHAM
Phys. Rev. 15, 721 (1932).

- [35] I. KOVACS
Rotational structure in the spectra of diatomic molecules
A. HILGER LTD London (1969).
- [36] J.M. BROWN and J.K.G. WATSON
J. of Molec. Spect. 65, 65-74 (1977).
- [37] L.T. EARLS
Physical Review, 48, 423 (1935).
- [38] F. PASCHEN
Ann. Physik, 50, 901-41 (1896).
- [39] H. SCHULER
Zeit. Physik, 59, 149-53 (1930).
- [40] M. BECART
Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université
de Lille (1960).
- [41] J.M. MAHIEU
Thèse d'Etat, Université de Lille (1971).
- [42] R. BACIS
J. Phys. E. Sci. Instrum. 9, 1081 (1976).
- [43] J. JUNKES, E.W. SALPETER
Spectrum of Thorium. Citta del Vaticano (1964).
- [44] R. ZALUBAS and C. CORLISS
ENERGY LEVELS AND CLASSIFIED LINES OF THORIUM
Journal of Research of the National Bureau of Standards - A.
Physics and Chemistry Vol. 78A, N2, March-April (1974).
- [45] INGVAR KOPP, ROLF LINDGREN, BO RYDH
BAND FEATURES OF DIATOMIC MOLECULES IN WAVELENGTH ORDER
Version A (1974). Institute of Physics, University of Stockholm.
Tables Internationales de Constantes, Paris.

- [46] HUBER and HERZBERG
CONSTANTS OF DIATOMIC MOLECULES
Editions Van Nostrand Reinhold (1979).
- [47] JOYES et LELETER
Journal de Physique B 6, 150 (1973).
- [48] Mc GEE, WESTON
C.P.L. 47, 352 (1977).
- [49] J.B. WEST, R.S. BRADFORD, J.D. EVERSELE and C.R. JONES
Rev. Sci. Instr. 46, 164 (1975).
- [50] B. COUILLAUD et A. DUCASSE
Thèse d'Etat, Université de Bordeaux (1978).
- [51] S. GERSTENKORN et P. LUC
Atlas du spectre d'absorption de l'iode, CNRS Paris (1978).
- [52] M. DULICK
Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1982).
- [53] Y.V. LINNIK
"Méthode des moindres carrés", Dunod, Paris (1963).
- [54] Handbook of Chemistry and Physics
59th ed. The Chemical Rubber Co., Cleveland U.S.A. (1966).
- [55] I. RENHORN
Molecular Physics 41, 469-473 (1980).
- [56] C. DUFOUR
Thèse de 3e cycle, Université des Sciences et Techniques de
Lille (1978).
- [57] E. CLEMENTI and C. ROETTI
Atomic Data and Nuclear Tables, Volume 14, N° 3-4 (1974).

[58] J. SCHAMPS

Cours de D.E.A.

"Spectres rovibroniques" (1982).

RESUME

Ce mémoire est consacré à l'analyse spectroscopique de la molécule CuS. Utilisant une excitation en cathode creuse à paroi composite, on observe trois systèmes de bandes dans la zone 395-450 nm, non répertoriés dans la littérature. Le classement en vibration et l'analyse en rotation montrent que ces bandes correspondent à des transitions vers l'état fondamental de la molécule $X^2\Pi_1$, antérieurement connu. Le désaccord entre les valeurs des constantes rotationnelles de l'état $X^2\Pi_1$ calculées lors de cette étude et celles antérieurement publiées, a conduit à la reprise de l'étude de la transition $A^2\Sigma-X^2\Pi_1$ (vers 580 nm) sur la base de nouveaux spectres obtenus par des techniques d'excitation laser. La résolution spectrale voisine de la largeur Doppler ($0,06\text{ cm}^{-1}$), associée à la sélectivité de l'observation, donne une qualité de mesure permettant une détermination très précise des constantes moléculaires. La sélection spectrale isotopique obtenue par l'emploi d'un monochromateur lève toute ambiguïté dans l'analyse.

Avec la connaissance précise des constantes de l'état fondamental, l'étude d'autres transitions rovibroniques, plus complexes, observées en émission en cathode creuse a pu être envisagée, mettant ainsi en évidence des effets particuliers d'interaction entre états produisant des dédoublements de spin ou des dédoublements Λ importants.

Constatant la cohérence des résultats, une détermination simultanée de tous les paramètres relatifs aux transitions étudiées, à l'aide d'un logiciel mis au point spécifiquement pour cette étude, a été réalisée.

MOTS-CLEF

Spectroscopie - Molécule Diatomique - Cathode Creuse -
Laser Continu à Colorant - Effets Isotopiques - Transition Rovibronique